

Oxidation
bifunktioneller Triphenylphosphinalkylene

von
Herbert Wagner
aus Bamberg

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Oxidation bifunktioneller Triphenylphosphinalkylene

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Herbert Wagner
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 1. 2. 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. J. Bestmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Meiner lieben Mutter gewidmet

.....

Meinem verehrten Lehrer, Herrn o. Prof. Dr. rer. nat.
Hans Jürgen Bestmann, danke ich besonders herzlich
für das große Interesse an dieser Arbeit und ihre
Förderung durch seine wertvollen Anregungen und Dis-
kussionen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von
Mai 1965 bis Oktober 1967 im Institut für Organische
Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	1
B.	Reaktionen der Phosphinalkylene mit Mehrfachbindungen	2
	1. Die Wittig-Reaktion	2
	2. Stereochemie der Wittig-Reaktion	4
	3. Reaktionen mit der C=N-Doppelbindung	9
	4. Die Autoxidation	10
C.	Die neuen Verfahren	
I.	Oxidation mit molekularem Sauerstoff	14
	1. Polycyclische Ringe	14
	1.1. Polycyclische Fünfringe	14
	1.1.1. Inden	14
	1.1.2. Acenaphthylen	16
	1.1.3. 1.2-Dihydropyrycylen	17
	1.1.4. Versuche zur Darstellung von Pyrycylen	21
	1.2. Polycyclische Sechsringe	24
	1.2.1. Phenanthren	24
	1.2.2. 1.2-Dihydronaphthalin	25
	1.3. Polycyclische Siebenringe	26
	1.3.1. 2.3.6.7-Dibenzsuberen	26
	1.3.2. 2.3.6.7-Dibenzoxepin	28
	1.4. Polycyclische Achtringe	29
	1.4.1. Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien	29
	2. Polymere Verbindungen	34
	3. Zum Mechanismus der Autoxidation	38
II.	Oxidation mit Perjodat	40
	1. Zum Mechanismus der Oxidation von Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodaten	42
	2. Polycyclische Fünfringe	45
	2.1. Inden	45

2.2. Acenaphthylen	45
2.3. 1.2-Dihydropyrycylen	46
3. Polycyclische Sechsringe	47
3.1. Phenanthren	47
3.2. 3.4.5.6-Dibenzphenanthren	48
3.3. 1.2-Dihydronaphthalin	51
4. Polycyclische Siebenringe	52
4.1. 2.3.6.7-Dibenzsuberen	52
4.2. 2.3.6.7-Dibenzoxepin	52
5. Polymere Verbindungen	53
III. Oxidation mit Permanganat	56
IV. Ausblick	57
D. Experimenteller Teil	70
E. Zusammenfassung	100

A. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion von Bis-triphenylphosphinalkylenen mit molekularem Sauerstoff untersucht.

Dabei zeigte sich, daß bei der Verwendung von Bis-triphenylphosphinalkylenen mit aromatischen Substituenten diese unter Ringschluß polycyclische Olefine und Triphenylphosphinoxid bilden.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Bis-triphenylphosphoniumhalogenide mit Alkali-meta-perjodaten umgesetzt. Dabei erhielt man Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodate, eine neue Substanzklasse, die durch Einwirkung von Basen Bis-triphenylphosphinalkylene bilden und mit Perjodat als Oxidationsmittel reagieren.

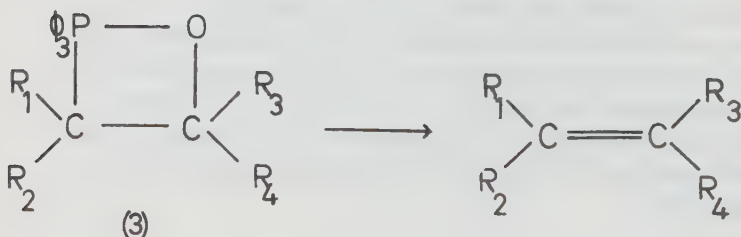
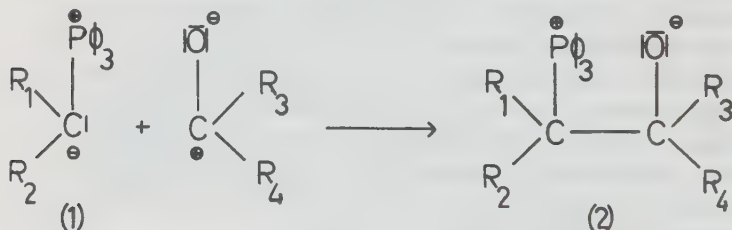
An Hand zahlreicher Beispiele konnte gezeigt werden, daß ebenfalls in einer Ringschlußreaktion polycyclische Olefine in hohen Ausbeuten gebildet werden.

Die aus o-Xylylen-bis-triphenylphosphoniumbromid und 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphoniumchlorid dargestellten Bis-ylide stellen einen Sonderfall dar. Hier verläuft die Oxidation mit molekularem Sauerstoff oder mit Perjodat unter Bildung polymerer Verbindungen.

B. Reaktionen der Phosphinalkylene mit Mehrfachbindungen

1. Die Wittig-Reaktion ¹⁾

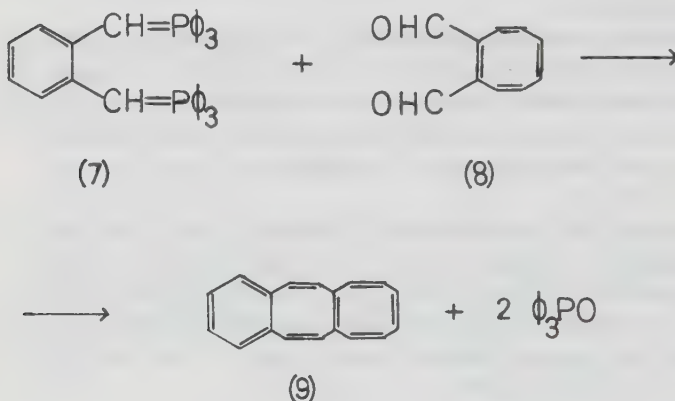
Bei der Umsetzung eines hinreichend reaktiven Phosphinalkylens mit der Carbonylgruppe eines Aldehyds oder Ketons entstehen Triphenylphosphinoxid und die entsprechenden Olefine.



Der Reaktionsmechanismus läßt sich aus den mesomeren Grenzformen der beiden Reaktionspartner ableiten. Dabei reagiert das Ylid (1) nucleophil mit der polarisierten Carbonylgruppe des Aldehyds oder Ketons zu einem Phosphoniumbetain (2). Die große Affinität des Phosphors

1) G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

Bifunktionelle Phosphinalkylene (7) reagieren mit geeigneten bifunktionellen Carbonylverbindungen (8) in einer Wittig-Reaktion unter Ringschluß; z.B.:

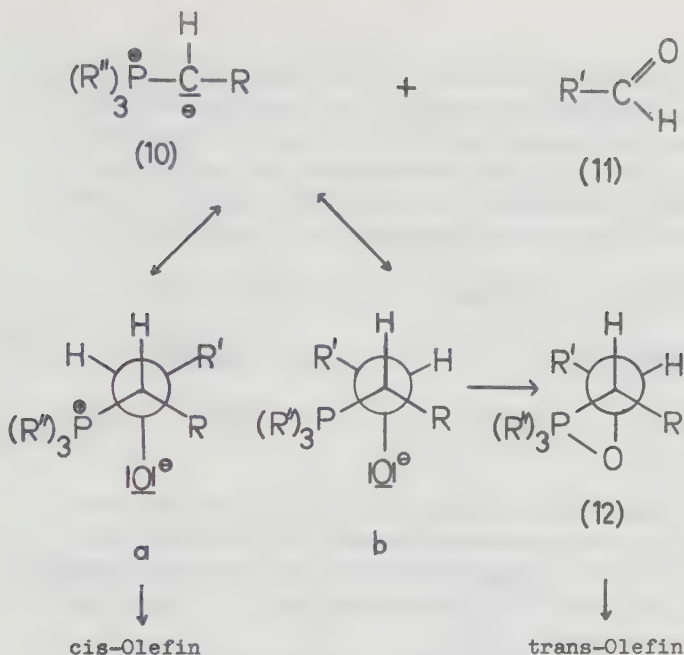


Die Ausbeute an cyclischem Kohlenwasserstoff (9) beträgt 1 - 2% ⁵⁾.

2. Stereochemie der Wittig-Reaktion

Die Carbonyl-olefinierung erweist sich im Normalfall als nicht selektiv, da die meisten Olefine cis- und trans-isomer vorkommen und somit die beiden möglichen Isomeren in gleichen Mengen entstehen. Ein solcher Befund läßt sich mit dem Reaktionsmechanismus gut vereinbaren, da man leicht einsieht, daß sich Ylid (10) und Aldehyd (11) mit annähernd gleicher Wahrscheinlichkeit zu den beiden diastereomeren Formen a und b des Betains zusammenlagern können, die einmal zum cis- und einmal zum trans-Olefin führen. Beide Formen stehen miteinander im Gleichgewicht.

5) R. Breslow, W. Horspool und H. Sugiyama, J. Amer. chem. Soc. 88, 3677 (1966)



α) Cis-Selektivität

M.M. Shemyakin ⁶⁾ setzte die Wittig-Reaktion mit Erfolg zum gezielten Aufbau von cis-Fettsäuren ein. Der Autor macht für die hohe cis-Selektivität die Polarität des verwendeten Lösungsmittels Dimethylformamid verantwortlich.

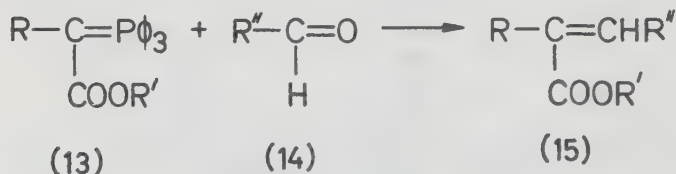
β) Trans-Selektivität

H.O. House ⁷⁾ zeigte, daß bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-alkylcarbomethoxy-methylenen mit Aldehyden

6) M.M. Shemyakin, L.D. Bergelson und V.A. Vaver, Chem. Eng. News 40, 36 (1962)

7) H.O. House und G.H. Rasmusson, J. org. Chemistry 26, 4278 (1961)

bevorzugt die trans-konfigurierten α -ungesättigten α -Alkyl-carbonsäureester gebildet werden. In Einklang mit diesen Ergebnissen hat H.J. Bestmann ⁸⁾ durch Umsetzung von Triphenylphosphinalkylidenen der allgemeinen Form (13) mit Aldehyden (14), z.B. Benzaldehyd, die entsprechenden trans- α -Alkylzimtsäuren (15) dargestellt.



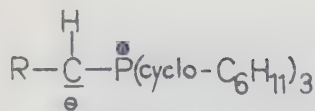
Nach G. Wittig ist ein reversibler Zerfall des Betains a in Ylid (10) und Carbonylverbindung (11) zu erwarten. Diese Rückreaktion sollte besonders dann begünstigt sein, wenn die Basizität des Phosphinalkylens (10) durch Konjugation geschwächt ist.

H.J. Bestmann ⁹⁾ konnte zeigen, daß sich Tricyclohexylphosphinalkylene (16) mit Aldehyden (17) zu Olefinen (18) umsetzen, die nur in der trans-Form vorliegen. Dies kann folgendermaßen erklärt werden:

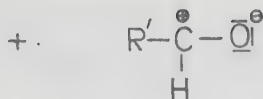
Ist die Reaktionsgeschwindigkeit (19) $\rightarrow$ (20) so groß, daß sich das Gleichgewicht (19 cis) $\rightleftharpoons$ (19 trans) nicht einstellen kann, so wird man cis- und trans-Olefin erhalten, da sich bei der Primärreaktion sowohl (19 cis) wie auch (19 trans) bilden werden. Ist die Ausbildung des Gleichgewichtes jedoch möglich, so wird die zu trans-Olefin führende Form weitgehend energetisch begünstigt sein. Trägt das Ylid (16) einen Rest R, der resonanzstabilisierende Gruppen besitzt, so wird die Möglichkeit der Überlappung seiner π -Elektronenbahnen mit denen

8) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 73, 27 (1961)

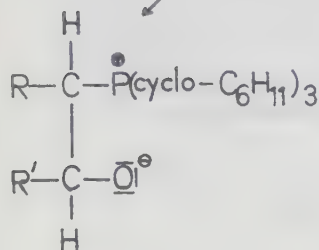
9) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 1894 (1962)



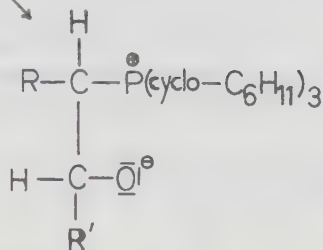
(16)



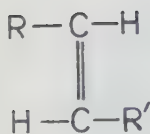
(17)



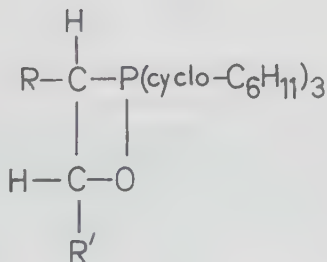
(19_{cis})



(19_{trans})



(18)

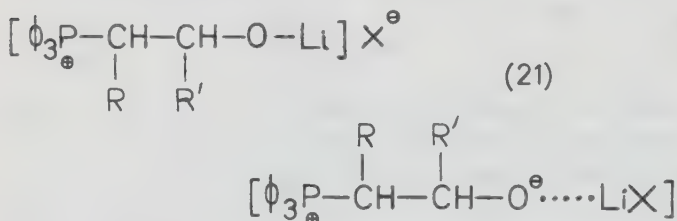


(20)

der sich nun bildenden Doppelbindung die Aktivierungsenergie der Olefinbildung herabsetzen. Solch eine Überlappung im Übergangszustand ist jedoch nur möglich, wenn die π -Elektronenfunktionen des Restes R mit denen der sich

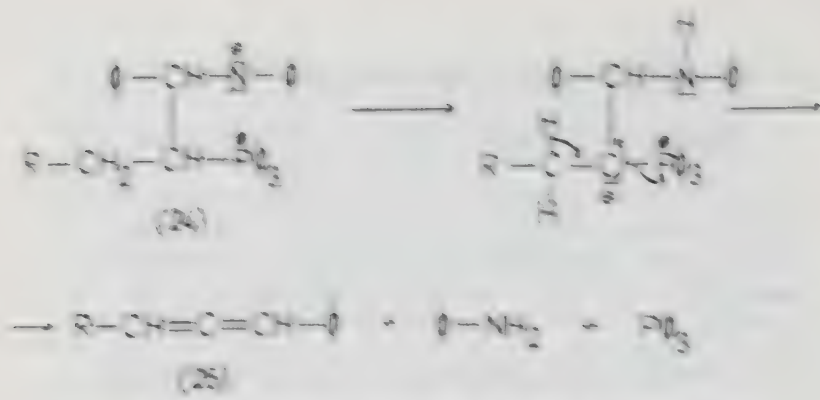
ausbildenden Doppelbindung in einer Ebene liegen. Eine solche Konformation ist jedoch für (19 cis) sterisch wesentlich schwerer zu erreichen als für (19 trans). Die Möglichkeit der Einstellung des behandelten gekoppelten Gleichgewichtes hat zur Folge, daß das trans-Olefin (18) gebildet wird.

M. Schlosser ¹⁰⁾ beobachtete, daß Betaine, die in Gegenwart von viel Lithiumsalzen dargestellt worden waren, sehr viel langsamer zu Olefinen zerfallen als salzfreie Betaine. Er formulierte solche Betaine, die er als "desaktivierte" bezeichnet, als Lithiumsalz-Assoziat:

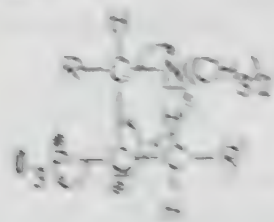


Da nun dieses Betain (21) zu einem geringen Teil in die Ausgangskomponenten Ylid und Aldehyd zerfällt, erhält man an Lithium nicht assoziiertes, reines Betain. Das stationäre Gleichgewicht liegt in diesem Falle weit auf der Seite des Betains, das zum trans-Olefin führt. Wird nach der Gleichgewichtseinstellung der Zerfall zum Olefin freigegeben, indem man die desaktivierten Lithiumsalze mit Kalium-t.-butylat bindet, so entsteht vorwiegend trans-Olefin.

10) M. Schlosser und K.F. Christmann, Angew. Chem. 78, 115 (1966)



Die Reaktion (2b) ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind. Die Reaktion (2c) ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind.



Die Reaktion (2d) ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind. Die Reaktion (2e) ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind.

3. Die Kette

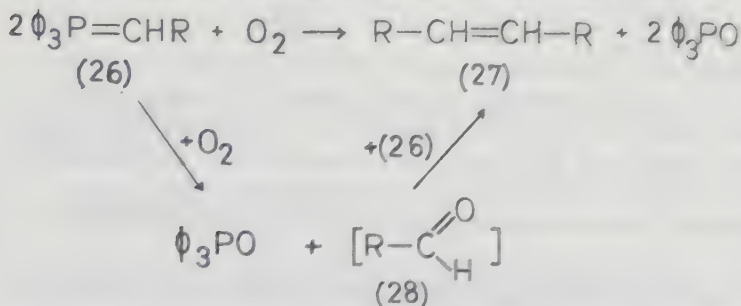
Die Kette ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind. Die Kette ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind.

- a) Die Kette ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind.
- b) Die Kette ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind.
- c) Die Kette ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind.
- d) Die Kette ist eine typische Reaktion für die Bildung von Ketten aus Kohlenstoffatomen, die in einer Kette angeordnet sind.

und für diese Reaktion den Begriff der "Autoxidation" geprägt. Zu Beginn sollen diese Ergebnisse hier kurz zusammengefaßt werden.

4.1. Darstellung von Olefinen

Bei der Autoxidation von Phosphinalkylenen der allgemeinen Form (26), die an der polarisierten C=P-Doppelbindung ein H-Atom besitzen, d.h. die man aus primären Alkylhalogeniden oder primären Alkoholen ¹⁶⁾ ¹⁷⁾ gewinnt, entstehen symmetrische Olefine (27) und Triphenylphosphinoxid.



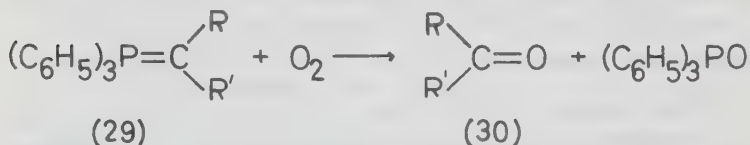
Die genannten Autoren nehmen an, daß sich zunächst ein Molekül des Ylids (26) mit einem Molekül Sauerstoff zu Triphenylphosphinoxid und dem Aldehyd (28) umsetzt, der dann sofort mit einem zweiten Molekül Ylid (26) in einer Wittig-Reaktion zum Olefin (27) und Triphenylphosphinoxid weiterreagiert. Diese Reaktion ermöglicht die Synthese von β -Carotin, ausgehend von zwei Molekülen Vitamin A ²⁾.

16) W. Sarnecki und H. Pommer, DBP 1046046 (Dez. 1958) BASF

17) H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811 (1960)

4.2. Darstellung von Ketonen

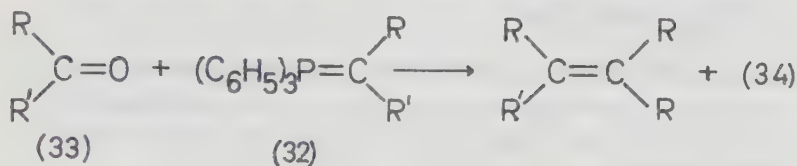
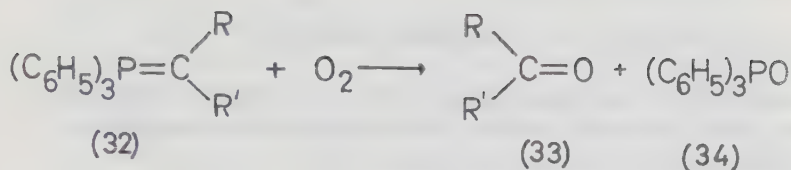
Unterwirft man Phosphinalkylene der allgemeinen Form (29), die man aus sek. Alkylhalogeniden oder sek. Alkoholen erhält und die somit an der C=P-Doppelbindung kein H-Atom tragen, der Autoxidation, so entstehen Ketone (30) und Triphenylphosphinoxid nach folgendem Schema:



Die geringe Reaktionsfähigkeit der Ketone (30) gegenüber den nach 4.1. intermediär entstehenden Aldehyden (28) hat zur Folge, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxidation größer ist als die der Wittig-Reaktion. Die Oxidation führt daher ausschließlich zu Ketonen und nicht zu den zunächst erwarteten tetrasubstituierten Olefinen (31).

4.3. Darstellung von Olefinen durch kombinierte Autoxidation und Wittig-Reaktion

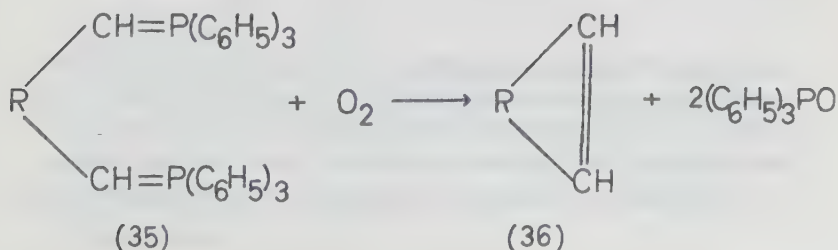
Aus Phosphinalkylenen der allgemeinen Form (32) werden tetrasubstituierte Olefine (31) erhalten, wenn man die Oxidation nach Aufnahme von $1/2 \text{ O}_2$ abbricht und das Reaktionsprodukt bei Raumtemperatur stehen läßt oder nötigenfalls erhitzt. Dabei setzt sich ein Molekül des durch Oxidation von (32) gebildeten Ketons (33) mit einem Molekül unveränderten Ylids (32) in einer langsam verlaufenden Wittig-Reaktion zum tetrasubstituierten Olefin (317) um:



Die Dimerisierung gelingt jedoch nur, wenn R und R' aliphatischer Natur sind.

4.4. Ringschlüsse durch Autoxidation

Nach der unter 4.1. angegebenen Darstellung von Olefinen (27) sollten durch Autoxidation von Bis-triphenylphosphin-alkylenen cyclische Olefine gebildet werden. Orientierende Versuche bestätigen dies. Während dort die Autoxidation unter intermolekularer Reaktion zu Olefinen der Struktur (27) führt, können Bis-triphenylphosphinalkylene (35) intramolekular zu cyclischen Olefinen (36) oxidiert werden:



C. Die neuen Verfahren

I. Autoxidation mit molekularem Sauerstoff

Es war das Ziel dieser Arbeit, zu untersuchen, in wieweit dieses neue Ringschlußsystem zur Synthese polycyclischer Verbindungen herangezogen werden kann.

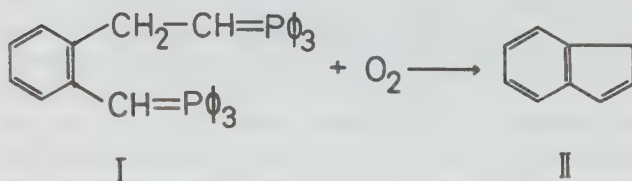
1. Polycyclische Ringe

Die Reaktion des intramolekularen Ringschlusses von bifunktionellen Triphenylphosphinaalkylenen konnte mit guten Ergebnissen auf verschiedene polycyclische Ringsysteme angewendet werden.

1.1. Polycyclische Fünfringe

1.1.1. Inden-Ringschluß

Beim Erhitzen von zwei Mol Triphenylphosphin und einem Mol o-[2-Bromäthyl]-benzylbromid in Dimethylformamid fällt nach Zugabe von Benzol das bis-quartäre Phosphoniumsalz aus.



Aus diesem Bis-phosphoniumsalz bildet sich nach der Dimethylsulfoxid-Methode das Bis-ylid I. Dieses löst sich vollständig in überschüssigem Lösungsmittel mit roter Farbe. Nach einstündiger, schwach exothermer Autoxidation, wobei man etwas kühlt, erhält man eine dunkelbraune klare Lösung.

Wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, so fällt in 65 %-iger Ausbeute das Inden II an.

In Einklang mit der Struktur zeigt das NMR-Spektrum (in CDCl_3) vier Signale. Die CH_2 -Protonen des Fünfringes erscheinen als Triplet bei 6.76 τ . Das dem ankondensierten Benzolring benachbarte olefinische Proton $\text{H}_a\text{-C=}$ liegt als Multiplett vor, zentriert bei 3.2 τ . Das hierzu benachbarte olefinische Proton $\text{H}_b\text{-C=}$ liegt ebenfalls als Multiplett vor, nur nach höheren τ -Werten verschoben (3.65 τ). Die phenylischen Protonen erscheinen bei 2.75 τ zentriert als Multiplett.

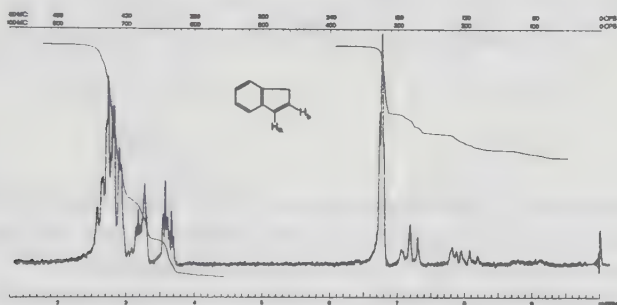


Abb. 1: H^1 -NMR-Spektrum des Indens

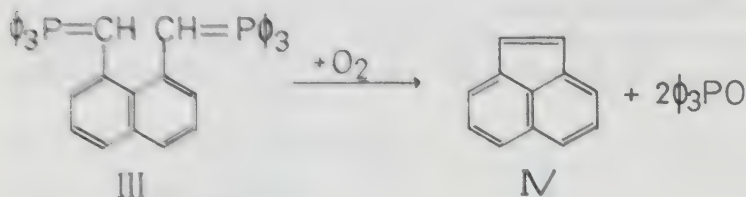
Das UV-Spektrum des Indens wurde in n-Heptan aufgenommen. Es zeigt bei 250 $\text{m}\mu$ ein einziges Absorptionsmaximum, das der konjugierten Doppelbindung im Fünfring zuzuschreiben ist, da es sich an der gleichen Stelle auch beim Cyclopentadien wiederfindet.

Zur Charakterisierung des Indens wurde sein Addukt an 2.4-Dinitro-benzolsulfonylchlorid ¹⁸⁾ herangezogen.

18) N. Karash und C.W. Buess, J. Amer. chem. Soc. 71, 2726 (1949)

1.1.2. Acenaphthylen-Ringschluß

In analoger Weise wurde ausgehend vom 1.8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid das entsprechende Bis-ylid III dargestellt. Dieses löst sich mit dunkelroter Farbe ebenfalls in Dimethylsulfoxid. Während in vorhergehenden Versuchen nach der Natriumamid-Methode in benzolischer Lösung der gewünschte Kohlenwasserstoff nicht gefunden werden konnte, gelang dies mit der Dimethylsulfoxid-Methode.



Das durch die Naphthalinkerne stark resonanzstabilisierte Bis-ylid III wird bei 60° fünf Stunden lang der Autooxidation unterworfen, da nach den Literaturangaben ¹⁹⁾ das sich bildende Acenaphthylen IV bereits nach mehrstündigem Erhitzen auf 80 - 100° polymerisieren würde. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches isoliert man 53 % Acenaphthylen IV und 92 % Triphenylphosphinoxid.

Das NMR-Spektrum des Acenaphthylens wurde in DCCl_3 mit TMS als innerer Standard aufgenommen. Da die Struktur der Verbindung vollkommen symmetrisch ist, erscheint für die beiden Protonen am Fünfring ein Singulett bei 2.95 τ und für die Protonen am Naphthalinsystem ein bei 2.35 τ zentriertes Multipllett.

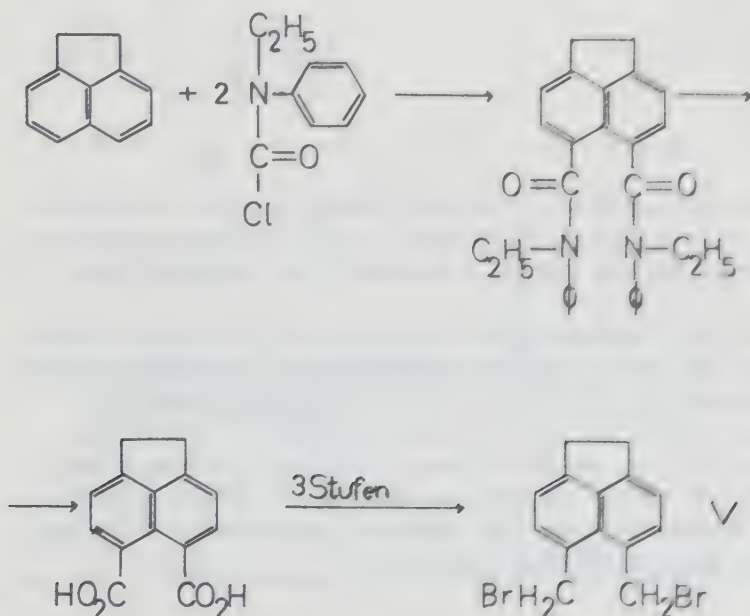
¹⁹⁾ K. Dziewonski und Z. Leyko, Chem. Ber. 47, 1684 (1914)

Das UV-Spektrum zeigt bei 325 m μ eine Hauptbande der Absorption mit der stärksten Extinktion, gefolgt von drei weiteren Maxima bei 230 m μ , 235 m μ und 342 m μ . Hier wie bei allen kondensierten aromatischen Systemen dieser Art, zeigt das langwelligste Maximum die kleinste Intensität.

1.1.3. 1.2-Dihydropyrarylen-Ringschluß

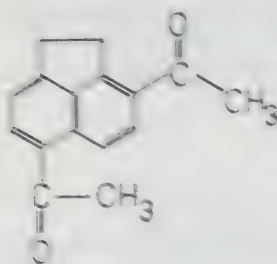
Der Zugang zu diesem Ringsystem ist über das 5,6-Di-(*tert*-bromomethyl)-acenaphthen V ²⁰⁾ möglich.

Ausgehend vom Acenaphthen erhält man durch eine Friedel-Craft's Reaktion mit N-Äthyl-N-phenyl-carbamoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und anschließender Hydrolyse der entstandenen Verbindung die Acenaphthen-5,6-carbonsäure.

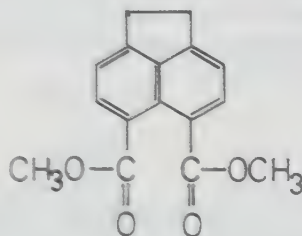


20) L.A. Carpino und S. Göwecke, J. org. Chem. 24, 2826 (1959).

Nach dem üblichen Verfahren synthetisiert man über Ester und Diol das 5,6-Di-(bromomethyl)-acenaphthen. Ein vorangegangener Versuch, die gleiche Verbindung nach der von A.G. Anderson ²⁴⁾ vorgeschlagenen Methode zu erhalten, indem man für die Friedel-Craft's Acylierung Acetylchlorid verwendet, scheiterte. Es entsteht hierbei zwar ein Acenaphthen-diketon VI, wie es das IR-Spektrum beweist. Offensichtlich genügt aber das Auflösungsvermögen des Spektrographen nicht, die beiden verschiedenen $-COCH_3$ -Gruppen zu unterscheiden.



VI



VII

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte eindeutig der Strukturweis von VI erbracht werden, der durch andere spektroskopische Befunde und die C,H-Analyse noch erhärtet wurde.

Sein völlig symmetrischen Acenaphthen-5,6-carbonsäuremethylester VII erscheinen die Methylenprotonen des kondensierten Fünftrings bei $\delta,77$ ebenso wie die beiden gleichwertigen Methylgruppen der zwei Carboxymethoxygruppen bei $\delta,17$ als Singulett. Das AB-System der aromatischen Protonen kommt durch die beiden Dubletts bei $\delta,17$ und $\delta,75$ zum Ausdruck. Die Integration über die einzelnen Protonenarten entspricht deren Zahlenverhältnis zueinander.

²⁴⁾ A.G. Anderson jr. und R.G. Anderson, J. org. Chem.

22, 1957 (1957)

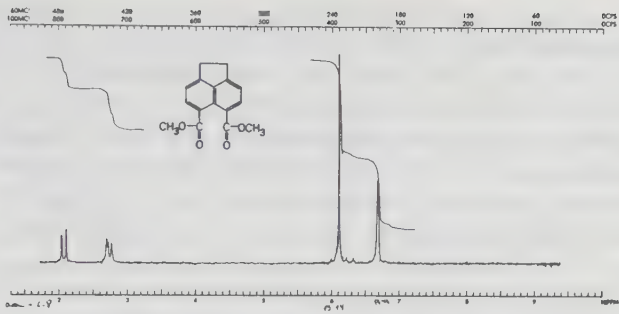


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum des Acenaphthen-5.6-carbonsäure-methylesters VII

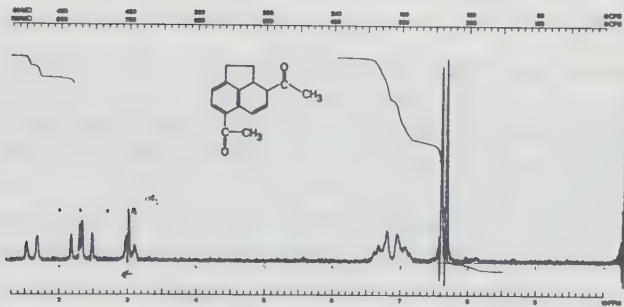
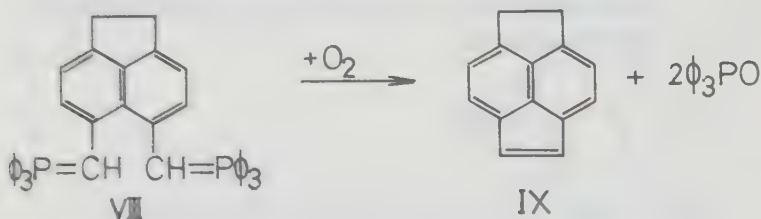


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum des 3.6-Diacetyl-acenaphthens VI

Völlig anders und komplizierter liegen die Verhältnisse bei Verbindung VI. Zwei Singuletts gleicher Intensität bei 7.3 τ und 7.38 τ deuten auf zwei verschiedene $\text{CH}_3\text{-CO-}$ Gruppierungen im Acenaphthen hin. Die Aufspaltung der Methylenprotonen des Fünfringes in ein bei 6.6 τ zentriertes Multiplett kommt durch die verschiedene Umgebung der Protonen zustande. Die vier ungleichen aromatischen Protonen zeigen zwischen 1.0 τ und 2.7 τ vier Dubletts.

5,6-Di-(bromomethyl)-acenaphthen wird mit zwei Mol Triphenylphosphin in absolutem Dimethylformamid unter Stickstoffschutz in das Bis-phosphoniumsalz überführt, das an der Luft beständig ist.



Das nach der Dimethylsulfoxid-Methode dargestellte, dunkelrote Ylid VIII wird drei Stunden bei 50 - 60° der Autoxidation unterworfen. Nach dem Aufarbeiten der dunkelbraunen Lösung erhält man das 1,2-Dihydropyrycylen IX in 35 %-iger Ausbeute.

Die niedrige Ausbeute erklärt sich durch die teilweise Oxidation der gebildeten Substanz IX, die sonst nur unter Stickstoff und in der Kälte für längere Zeit beständig ist.

Das NMR-Spektrum wurde in DCCl_3 als Lösungsmittel gemessen. Da die Verbindung IX symmetrisch ist, erscheint für die vier Protonen der beiden Methylengruppen des Fünf-

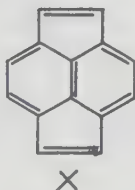
ringes ein Singulett bei 6.65 τ und ein Singulett für die beiden olefinischen Protonen des ungesättigten Fünfringes bei 2.95 τ . Bei 2.35 τ und 2.75 τ treten zwei Dubletts auf, die nach der Integration vier Protonen entsprechen und den aromatischen Protonen zuzuordnen sind.

Das UV-Spektrum des 1.2-Dihydropyracylens ist mit dem in der Literatur ²²⁾ angegebenen identisch.

Die charakteristische Bande für die Doppelbindung des Fünfringes liegt im IR-Spektrum bei 1620 cm^{-1} .

1.1.4. Versuche zur Darstellung des Pyracylens

Das Pyracylen X ist ein Kohlenwasserstoff, der 14 π -Elektronen besitzt. Seine Existenz wurde vermutlich erstmals 1956 von S.H. Hastings ²³⁾ massenspektroskopisch nachgewiesen.



Erst kürzlich konnte die Verbindung in Lösung hergestellt und NMR-Messungen unterzogen werden ²⁴⁾. Ein Versuch, die Substanz rein herzustellen, mißlang. Beim Aufarbeiten der Lösung erhielt man nur polymere Verbindungen unbekannter Struktur. In neuerer Zeit haben eine ganze Reihe von

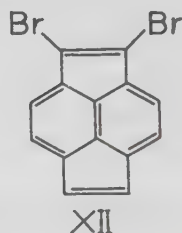
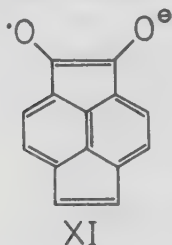
22) A.G. Anderson jr. und R.G. Anderson, J. org. Chem. 23, 517 (1958)

23) S.H. Hastings, Ann. Chem. 28, 1243 (1956)

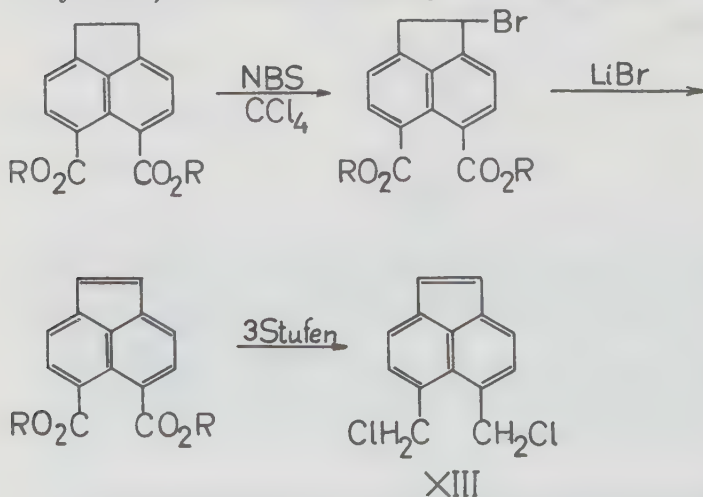
24) B.M. Trost und G.M. Bright, J. Amer. chem. Soc. 89, 4244 (1967)

Autoren ²⁵⁾ ²⁶⁾ erfolglos versucht, Pyracylen X in Substanz zu isolieren.

Bisher existieren nur Derivate des Pyracylens vom Typ XI und Typ XII:



In dieser Arbeit wurde das 5.6-Di-(chloromethyl)-acenaphthylen XIII, ausgehend vom Acenaphthen-5.6-carbonsäuremethylester, in einem sechsstufigen Prozeß dargestellt ²⁰⁾:

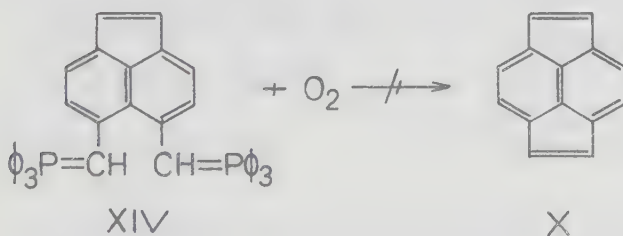


25) B.M. Trost und S.N. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 88, 2876 (1966)

26) B.M. Trost und D.R. Britelli, Tetrahedron Letters Nr. 2, 119 (1967)

Bei der Umsetzung von zwei Mol Triphenylphosphin mit einem Mol 5.6-Di-(chloromethyl)-acenaphthylen XIII in absolutem Dimethylformamid unter Stickstoffschutz und einer Reaktionstemperatur von maximal 100° erhält man das Bis-phosphoniumsalz in gelben Kristallen, die oberhalb 300° unter Zersetzung schmelzen.

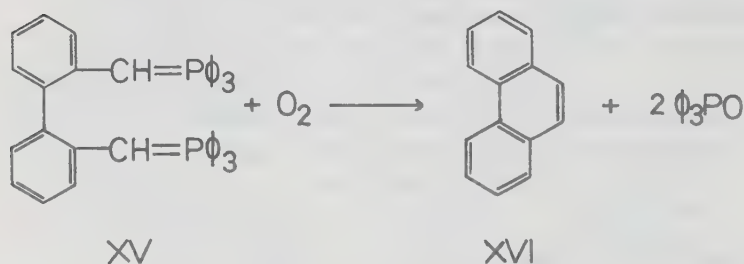
Die Oxidation des nach der Dimethylsulfoxid-Methode dargestellten, violett gefärbten Bis-ylids XIV wurde nach Aufnahme der berechneten Menge Sauerstoff unterbrochen. Beim Aufarbeiten der dunkelbraunen Lösung konnte Triphenylphosphinoxid neben wenig Triphenylphosphin gefunden werden. Es gelang nicht das Pyraculen X zu isolieren.



1.2. Polycyclische Sechsringe

1.2.1. Phenanthren-Ringschluß

Aus 2.2'-Di-(methyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphonium-bromid entsteht durch Einwirkung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak das entsprechende Ylid XV. Dieses ist in Benzol nur teilweise löslich. Nach 3-stündiger Autoxidation bei 80° isoliert man bei der Aufarbeitung in 74 %iger Ausbeute Phenanthren XVI.



Demgegenüber löst sich das Bis-alkylen XV vollständig in Dimethylformamid mit rotbrauner Farbe. Nach vierstündiger Autoxidation bei einer Reaktionstemperatur von 80° fällt das Phenanthren XVI in einer Ausbeute von 62 % an.

Das NMR-Spektrum des Phenanthrens zeigt zwei Multipletts, und zwar zentriert bei 1.15τ für die Protonen in 9.10-Stellung des aromatischen Systems und zentriert bei 2.4τ für die restlichen Protonen.

Im UV-Spektrum liegt die Hauptbande der Absorption bei einer Wellenlänge von 250 mμ mit der stärksten Extinktion, gefolgt von drei weiteren Maximas bei 275 mμ, 282 mμ und 295 mμ.

1.2.2. 1,2-Dihydronaphthalin-Ringschluß

Bei der Umsetzung von einem Mol o-[β -Brompropyl]-benzylbromid mit zwei Mol Triphenylphosphin in absolutem Dimethylformamid kristallisiert nach kurzer Zeit das Bisphosphoniumsalz vom Schmelzpunkt 276 - 279° aus. Die Autoxidation des Bis-ylids XVII dauert zwei Stunden. Während der Autoxidation färbt sich die dunkelrote Ylidlösung von gelb nach braun. Zieht man das Benzol ab, fraktioniert den öligen Rückstand am rotierenden Kugelrohr und anschließend in einer Mikrodestillationsapparatur, so destilliert das 1,2-Dihydronaphthalin XVIII in 46 %-iger Ausbeute über. Die Reinheit des Produktes wurde gaschromatographisch nachgewiesen.

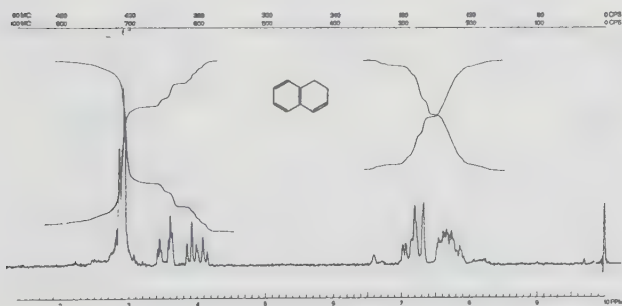
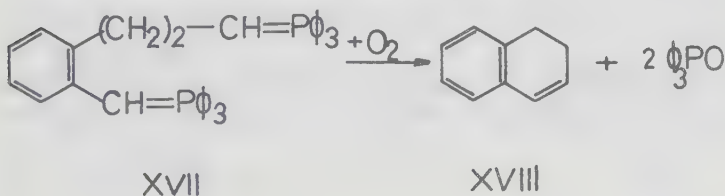
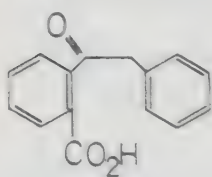


Abb. 4: H^1 -NMR-Spektrum des 1,2-Dihydronaphthalins XVIII

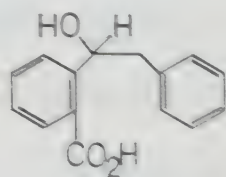
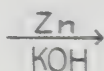
1.3. Polycyclische Siebenringe

1.3.1. 2.3.6.7-Dibenzsuberen

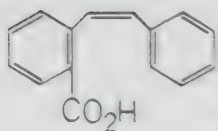
W. Treibe und H.J. Klinkhammer ²⁷⁾ stellten, ausgehend von der Desoxybenzoin-o-carbonsäure XIX mittels Zinkstaub in wässrig-alkalischer Lösung die α -Oxi-dibenzyl-o-carbonsäure XX dar, die ihrerseits durch Wasserabspaltung in die Stilben-o-carbonsäure XXI übergeführt wurde. Der Ester dieser ungesättigten Säure ließ sich zum Ester der Dibenzyl-o-carbonsäure hydrieren. Die freie Säure cyclisierte über ihr Chlorid XXII zum 2.3.6.7-Dibenzsuberon-(1) XXIII. Der Kohlenwasserstoff, das 2.3.6.7-Dibenzsuberen XXV, entstand schließlich aus Dibenzsuberon durch Zinkstaubschmelze in schlechten Ausbeuten (5 %).



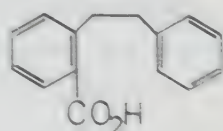
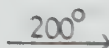
XIX



XX



XXI

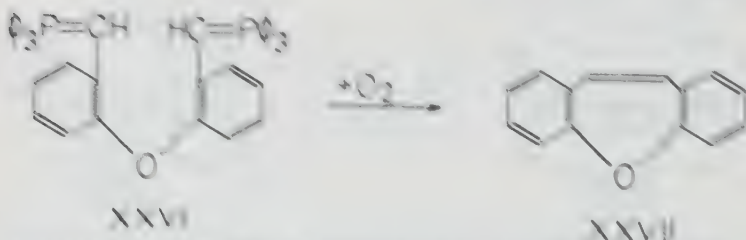


Vibenzoxeren ist ein Abkömmling des cis-Stilbens. Daher findet man bei dieser Verbindung gleichermassen die für cis-Stilben sehr spezifische Absorption bei 284 m μ und 295 m μ (in n-Heptan). Auch das gesamte Kurvenbild ist gleich dem des cis-Stilbens.

1,3,3',3'-Tetracetyl-2,2',6,6'-Tibenzoxerin

Beim Schütten von 2 Mol Triphenylphosphin und eines Mol 2,2'-Di-(bromomethyl)-diphenyläther in absolutes Diäthylformamid fällt das 2,2'-Di-(methyl)-diphenyläther-bis-triphenylphosphoniumbromid aus.

Zur Umsetzung wird das Salz nach der Natriumamid-Methode mit zwei Mol Natriumamid in flüssigen Ammoniak in das Bis-triphenylphosphoniumsalz XXVI übergeführt. Dieses löst sich wenig in absolutem Benzol. Nach dreistündiger Sauerstoffaufnahme hat die benzolische Lösung farblos. Nach dem Aufarbeiten erhält man das Vibenzoxerin XXVII in einer Ausbeute von 65,6 % neben 70 % Triphenylphosphinoxid, während falls in einer Ausbeute von 77 % 2,2'-Diäthyläther an.



Arbeitet man nach der Diäthylsulfoxid-Methode so löst sich das Bis-ylid XXVI sofort mit blauer Farbe auf und man isoliert nach der Autoxidation 47 % des poly-

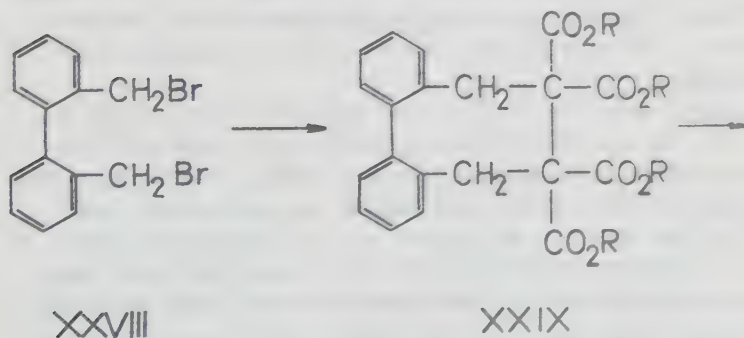
cyclischen Siebenringes XXVII neben 71 % Triphenylphosphinoxid.

Im NMR-Spektrum erzeugen die phenylischen Protonen ein Multiplett im Bereich von 2.65 - 3.05 τ . Das Signal der olefinischen Protonen liegt bei 3.54 τ als Singulett vor. Beim Dibenzo-xepin findet man im UV-Spektrum gleichermaßen die für cis-Stilbene charakteristischen Absorptionsbanden bei 285 m μ und 226 m μ ; zudem zeigt die Verbindung durch ihr Sauerstoffatom im Molekül bei 246 m μ eine Schulter in der Absorptionsbande.

1.4. Polycyclische Achtringe

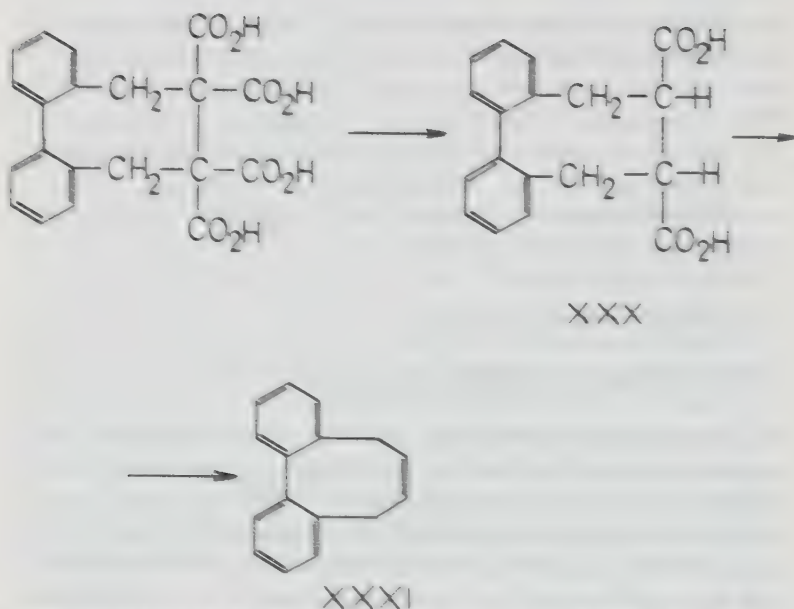
1.4.1. Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien

Die Darstellung von Verbindungen des Typus Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien und seinen Derivaten gelingt nur in einer Synthese, die sechs Stufen umfaßt ^{29) 30)}. Ausgehend vom 2.2-Di-(bromomethyl)-diphenyl XXVIII erhält man durch zweifache Malonestersynthese XXIX, Verseifung des Produktes und Decarboxylierung der Tetra-carbonsäure die 1.2.3.4-Di-



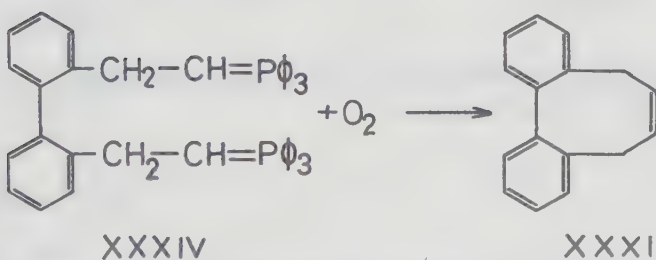
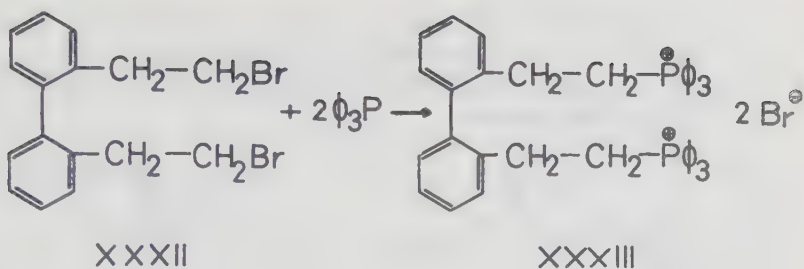
29) L.V. Dvoren und R.B.J. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 80, 486 (1958)

30) E. Vogel, Angew. Chem. 75, 979 (1963)



-benzo-cycloocta-^{1,3}-dien-5,7-dicarbonsäure XXX, die durch oxidative Bis-decarboxylierung in Gegenwart von Bleitetraacetat in Pyridin in Tribenzo-cycloocta-^{1,3,6}-trien XXXI überreht,

Es zeigte sich nun, daß in sehr einfacher Weise durch Erhitzen von zwei Mol Triphenylphosphin mit einem Mol Bisbromid XXXII in absoluten Dimethylformamid das bis-quartäre Phosphoniumsalz XXXIII nach Zugabe von wenig Äther ausfällt. Das Bis-ylid XXXIV löst sich in Dimethylsulfoxid mit dunkelroter Farbe und wird eine Stunde oxidiert. Nach dem Aufarbeiten der gelben Reaktionslösung erhält man das Tribenzo-cycloocta-^{1,3,6}-trien XXXI in 45 4-iger Ausbeute. Es schmilzt bei 105 - 106° (Lit. Sp.: 106° ³⁰); Mischschmelzpunkt 105°.



Im NMR-Spektrum des Dibenzocycloocta-1.3.6-triens rufen die phenylischen Protonen ein Singulett bei 2.75 τ hervor.

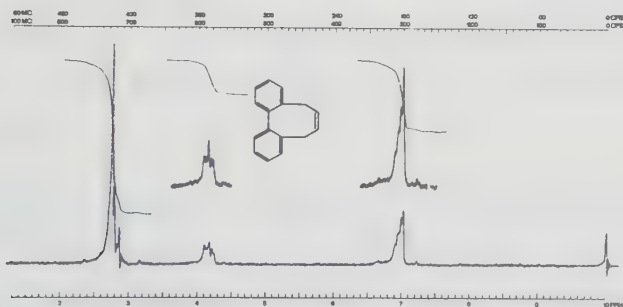


Abb. 5: H^1 -NMR-Spektrum des Dibenzocycloocta-1.3.6-trien

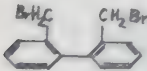
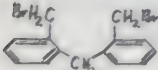
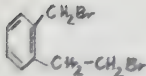
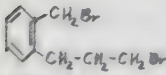
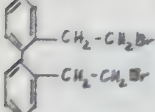
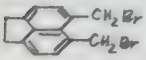
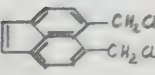
Bei 4,16 τ erscheint ein Dublett für die olefinischen Protonen, die durch die benachbarten >CH_2 -Protonen nochmals aufgespalten werden. Die >CH_2 -Protonen liefern bei 7,0 τ ein Multiplett.



Die isolierte Doppelbindung der Verbindung XXIV zeigt keine Absorption im UV-Bereich.

Tabelle 1:

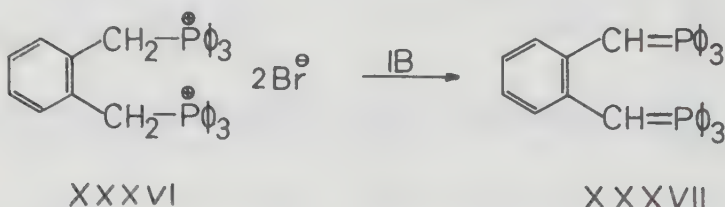
Dargestellte Bis-triphenylphosphoniumsalze

Ausgangsver- bindung	Summenformel der Phospho- niumsalze	Mol. Gew.	Ausg. % d. Th.	Pp.	C, H-Kon- st. % ber. ref.	N % ber. ref.
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2$	384,62	92,3	272-273	69,42 69,51	4,70 4,71
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2$	384,62	92,3	272-273	69,42 69,51	4,70 4,71
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2O$	380,67	96,0	284-286	68,19 68,28	4,36 4,37
	$C_{24}H_{18}Br_2P_2$	538,58	99,0	311-13	68,72 68,73	4,36 4,37
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2$	384,62	92,3	272-273	69,42 69,51	4,70 4,71
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2$	384,62	94,3	286-289	69,42 69,51	4,70 4,71
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2$	384,62	92,3	272-273	69,42 69,51	4,70 4,71
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2$	384,62	92,3	272-273	69,42 69,51	4,70 4,71
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2$	384,62	92,3	272-273	69,42 69,51	4,70 4,71
	$C_{12}H_{10}Br_2P_2$	384,62	92,3	272-273	69,42 69,51	4,70 4,71

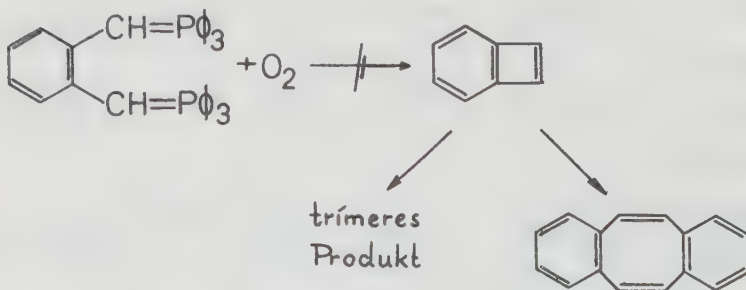
2. Polymere Verbindungen

Bisher verlief die Autoxidation aller beschriebenen Bis-triphenylphosphinalkylene unter Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe.

Anhand zweier Beispiele wird gezeigt, daß die Autoxidation nicht zum Ringschluß führt. Aus dem Bis-triphenylphosphoniumsalz XXXVI³¹⁾ läßt sich durch geeignete Basen das Bis-ylid darstellen.



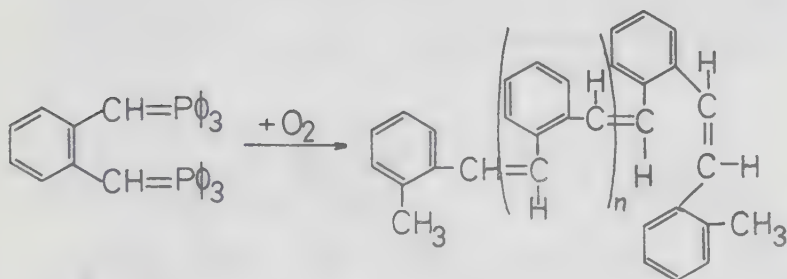
Durch Autoxidation unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen konnte kein Di- oder Trimerisationsprodukt erhalten werden. In allen Fällen isolierte man nur Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid.



31) C.E. Griffin, K.R. Martin und B.E. Douglas, J. org. Chem. 27, 1621 (1962)

Nur in einem Falle konnte ein Kohlenwasserstoff XXXVIII nach folgendem Versuch gefunden werden.

Während des Zutropfens einer äquimolaren Menge Lithium-äthylates in absolutem Alkohol zu einer alkoholischen Lösung des Phosphoniumsalzes XXXVI und gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff wird das gebildete orange-rote Ylid XXXVII entfärbt. Nach dem Aufarbeiten erhält man in 86 %-iger Ausbeute Triphenylphosphinoxid und einen Kohlenwasserstoff XXXVIII in 48 %-iger Ausbeute, der im IR-Spektrum die charakteristische -CH=CH- trans-Deformationsschwingung bei 960 cm^{-1} und die für o-disubstituierte Benzolderivate charakteristische Bande bei 755 cm^{-1} zeigt.



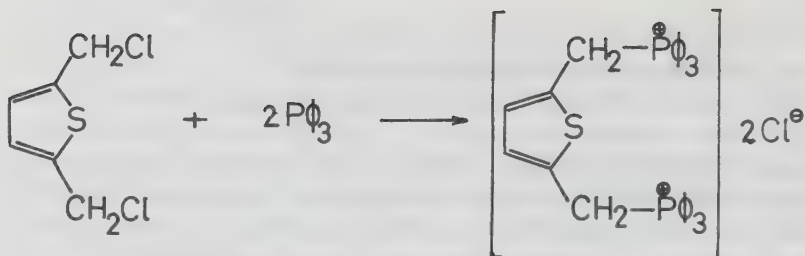
XXXVII

XXXVIII

Das in Cyclohexan aufgenommene UV-Spektrum liefert bei $273\text{ m}\mu$ ein Maximum und bei $244\text{ m}\mu$ ein Minimum der Absorption.

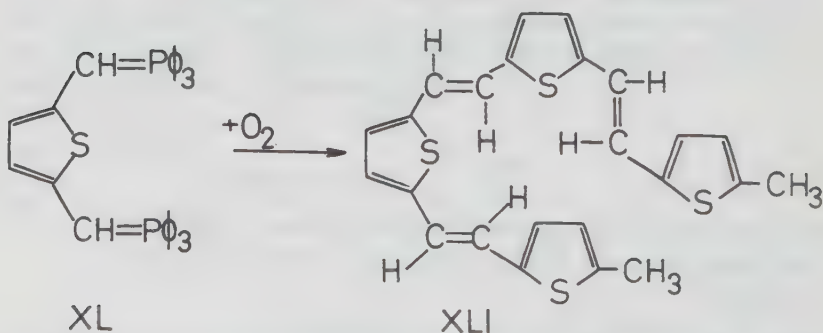
Durch Erhitzen von zwei Mol Triphenylphosphin mit einem Mol 2.5-Bis-(chloromethyl)-thiophen XXXIX³²⁾ in absolutem Dimethylformamid auf maximal 80° erhält man das 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphoniumchlorid.

32) M. Griffing und L.F. Salisbury, J. Amer. chem. Soc. 70, 3416 (1948)



XXXIX

Dieses wird nach der Dimethylsulfoxid-Methode in das dunkelrote Bis-ylid XL überführt. Nach einstündiger Autoxidation bei 60° und Aufarbeitung der dunkelbraunen Reaktionslösung isoliert man 78,5 % Triphenylphosphinoxid und 48 % einer dunkelrotbraunen Verbindung, die sich in organischen Lösungsmitteln sehr wenig löst.



Das in Methylenchlorid aufgenommene UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 458 mμ. Bei der Verbindung XLI konnte keine Leitfähigkeit festgestellt werden. Es wurde in einer Meßzelle mit Chloroform als Lösungsmittel bei 3 KHz gemessen. Ein Thermostat hielt die Temperatur in der Meßzelle konstant. Leitfähigkeit des CHCl₃: 0,5 × 10⁻⁸/20° C. Oxidiert man das nach der Natriumamid-Methode dargestellte Bis-ylid XL in Benzol, so resultiert die Verbindung XLI in einer Ausbeute von 53,4 %.

Tabelle 2:

Dargestellte polycyclische Ringe durch Autoxidation der entsprechenden Bis-ylide

Eingesetztes Bis-halogenid	Methode	Oxi.- temp.	isoliertes Endprodukt	Ausbeute % d.Th.
o-2-Bromäthyl- benzylbromid	DMSO x)	R.T.	Inden II	65,5
1.8-Di-(bromo- methyl)-naph- thalin	DMSO	60°	Acenaph- thylen IV	52,6
5.6-Di-(bromo- methyl)-ace- naphthen	DMSO	60°	1.2-Dihydro- pyracylen IX	35,4
2.2'-Di-(bromo- methyl)-di- phenyl	NaNH ₂ - Benzol	80°	Phenanthren	74,1
	NaNH ₂ - DMF o)	80°	XVI	62,3
o-3-Bromopropyl- benzylbromid	NaNH ₂ Benzol	50°	Dihydronaph- thalin XVIII	46,1
2.2'-Di-(bromo- methyl)-di- phenylmethan	NaNH ₂ - Benzol	70°	Dibenzsuberen	50,3
	DMSO	60°	XXV	45,1
2.2'-Di-(bromo- methyl)-di- phenyläther	NaNH ₂ Benzol	R.T.	Dibenzoxepin	53,4
	DMSO	70°	XXVII	45,2
2.2'-Di-(bromo- äthyl)-diphenyl	DMSO	R.T.	Dibenzo-cyclo- octa-trien	43,1
			XXXI	

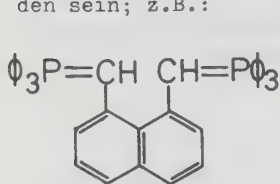
x) DMSO = Dimethylsulfoxid

o) DMF = Dimethylformamid

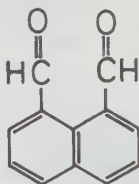
3. Zum Mechanismus der Autoxidation

Bei der Olefinbildung durch Autoxidation von Phosphinalkylenen wird, wie auf S. 11 beschrieben, angenommen, daß ein Molekül der durch Oxidation des Ylids zuerst gebildeten Carbonylverbindung mit einem zweiten Molekül Ylid zum Olefin weiterreagiert. Nimmt man an, daß diese Reaktionsweise auch auf die Autoxidation von Bis-triphenylphosphinalkylenen zutrifft, so sind nur solche Moleküle zum Ringschluß befähigt, die gleichzeitig am gleichen Molekül eine Carbonylfunktion und eine unveränderte Ylidgruppe besitzen,

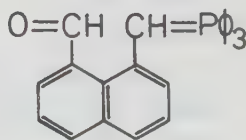
Bis zum Ende der Oxidationsreaktion werden stets die drei folgenden Molekülararten im Reaktionsgemisch vorhanden sein; z.B.:



XLII



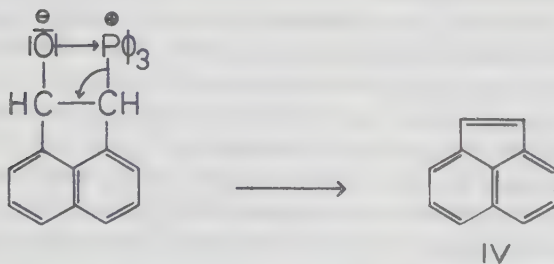
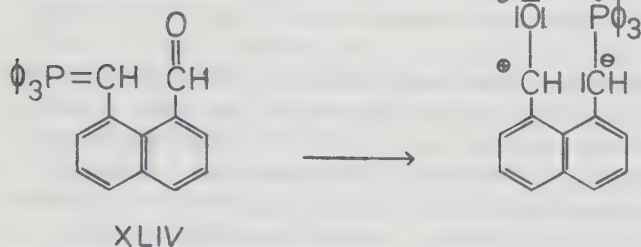
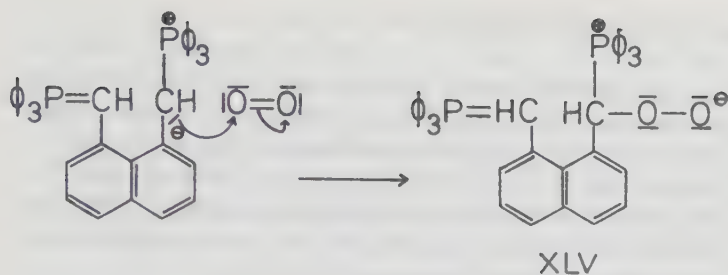
XLIII



XLIV

Unverändertes Bis-ylid XLII, beides Mal oxidierte Carbonylverbindung XLIII und Moleküle der Struktur XLIV. Zum Ringschluß allein sollten die Moleküle der Form XLIV befähigt sein. Eine direkte Cyclisierung von einem Molekül Bis-ylid mit einem Molekül Sauerstoff wäre elektronentheoretisch nicht denkbar.

Für die cyclisierende Autoxidation kann als Reaktionsmechanismus eine stufenweise Reaktion nach folgendem Schema vorgeschlagen werden:



Aus dem Bis-phosphinalkylen entsteht zunächst mit einem Molekül Sauerstoff die peroxidische Verbindung XLV. Aufgrund der großen Sauerstoffaffinität des Phosphors zerfällt XLV unter cyclischer Elektronenverschiebung in die zum Ringschluß befähigte Molekel XLIV und Triphenylphosphinoxid. Die Ylidgruppe von XLIV reagiert anschließend mit der Aldehydfunktion in einer intramolekularen Wittig-Reaktion zum Cycloolefin IV und Triphenylphosphinoxid weiter.

II. Oxidation mit Perjodat

Alle bisher geschilderten Versuche über die Umsetzung von Bis-triphenylphosphinalkylene mit Sauerstoff haben in den meisten Fällen eine obere Ausbeutengrenze an cyclischem Kohlenwasserstoff von 40 % bis 60 %. Nur im Falle des 2.2'-Di-(methyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphoniumbromids, bei dem ein Sechsring entsteht, der zu einem aromatischen System gehört, liegt die Ausbeute bei 74 %.

Es war das Ziel dieser Arbeit durch geeignete Methoden der Oxidation höhere Ausbeuten an cyclischen Kohlenwasserstoffen zu erzielen.

Es lag nahe, nicht molekularen Sauerstoff als Oxidationsmittel zu verwenden, sondern Sauerstoff, der durch Abspaltung aus einer reaktiven Säure, z.B. Peressigsäure, oder aus einer schwach oxidierenden, anorganischen Säure entsteht. Die Verwendung der reinen Säuren stößt auf Schwierigkeiten, da sie wasserfrei schwer zu handhaben und in organischen Lösungsmitteln nicht gut löslich sind. Außerdem ist es schwierig, die Säuremenge genau zu dosieren. Es wurde nun eine neue Methode entwickelt, die es gestattete, die genau berechnete Menge an Sauerstoff aus einem anorganischen Säurerest für die Oxidation eines Bis-triphenylphosphinalkylens frei zu machen.

Bei der Umsetzung von wässrigen Lösungen eines Bis-triphenylphosphinhalogenids mit der wässrigen Lösung eines Alkali-meta-perjodats entstehen die sehr schwer löslichen entsprechenden Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodate. Die über P_2O_5 am Hochvakuum bei maximal 60 bis 70° getrockneten Salze kann man zur weiteren Umsetzung verwenden. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Salze explosivartig, deshalb ist äußerste Vorsicht geboten und eine genaue Einhaltung der angegebenen Temperaturen erforderlich.

Tropft man zu einer alkoholischen Suspension eines Salzes die äquimolare Menge Lithiumalkoholates in Alkohol, so entsteht zunächst eine klare Lösung des Bis-ylids, das an seiner gelben bis orangen Farbe erkennbar ist. Nach wenigen Minuten entfärbt sich die Lösung und es fällt ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus, der sich nach der qualitativen Untersuchung als reines Lithiumjodat erweist. Die quantitative Bestimmung des JO_3^- -Ions erfolgt durch jodometrische Titration mit $\frac{5}{16}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Interessanterweise ist die Oxidation auch im flüssigen Ammoniak bei -40° möglich. Bei der Zugabe des Salzes zum Natriumamid im flüssigen Ammoniak färbt sich das Bis-ylid zunächst gelb bis rot, um nach kurzer Reaktionszeit farblos zu werden.

Die Oxidation der Bis-ylide erfolgt in allen Fällen bei Raumtemperatur oder der Temperatur des flüssigen Ammoniaks innerhalb weniger Minuten. Bemerkenswert sind die hohen Ausbeuten. Eventuell sind noch Spuren von Säure vorhanden, welche die Wittig-Reaktion katalysieren, ähnlich der von Ch. Rüchard, S. Eichler und P. Panze gefundenen hohen Olefinausbeute bei Katalyse mit Benzoesäure ³³⁾.

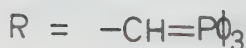
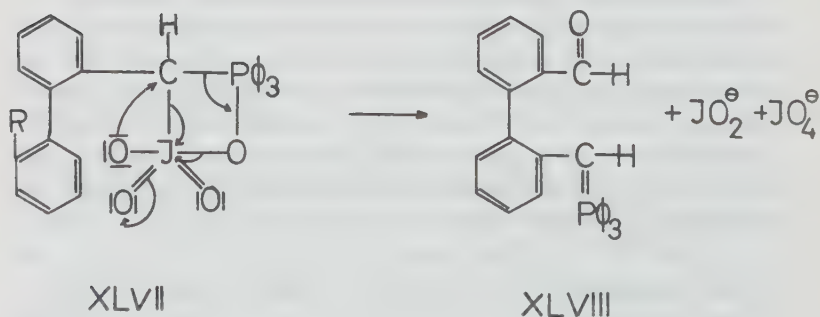
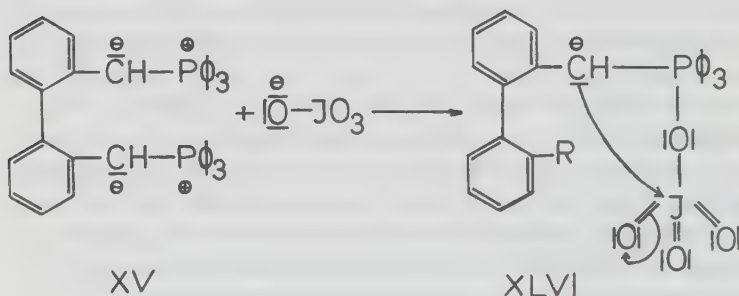
Bei der Darstellung von Bis-yliden aus den entsprechenden Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodaten verwendet man Natriumamid bzw. Lithiumalkoholat als Basen und arbeitet somit im alkalischen Medium. Kürzlich untersuchte nun H. Siebert ³⁴⁾ das Reaktionsverhalten alkalischer Perjodatlösungen. Er konnte zeigen, daß hier Perjodatsalze in Form von zweikernigen Anionen der Struktur $[\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}]^{4-}$ bzw. $[\text{HJ}_2\text{O}_{10}]^{5-}$ und somit als Säureanionen vorliegen.

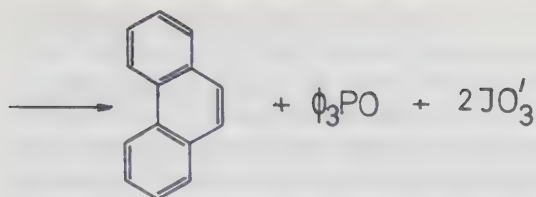
33) Ch. Rüchard, S. Eichler und P. Panze, Angew. Chem. 75, 858 (1963)

34) H. Siebert, Angew. Chem. 79, 827 (1967)

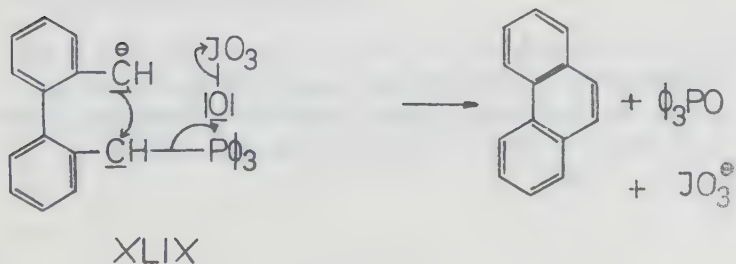
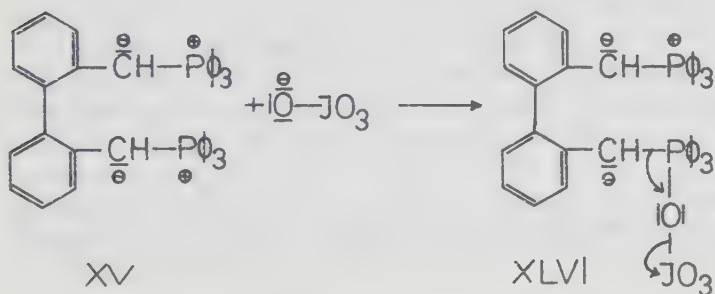
1. Zum Mechanismus der Oxidation von Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodaten

Es werden zwei Reaktionsmechanismen zur Diskussion gestellt. Durch Einwirkung von zwei Mol Base auf das entsprechende Phosphoniumsalz entsteht das Bis-triphenylphosphinalkylen XV. Auf Grund der großen Affinität des Phosphors zum Sauerstoff reagiert dieser mit dem Sauerstoff des JO_4^- -Anions zu XLVI. Der nucleophile Angriff des freien Elektronenpaares der CH-Gruppe auf das Jodatatom führt zum Vierringheterocyclus XLVII, cyclus XLVII,





dessen zum P-Atom α -ständige C-Atom erneut von einem Sauerstoffatom angegriffen wird und zu Triphenylphosphinoxid und der Carbonylverbindung XLVIII zerfällt, die sich mit der noch unveränderten Ylidgruppe in einer Wittig-Reaktion zum polycyclischen Kohlenwasserstoff und Triphenylphosphinoxid umsetzt. Das gleichzeitig gebildete JO_2^- -Anion reagiert mit noch vorhandenem Perjodat zu zwei Mol Jodat.



Beim zweiten Reaktionsmechanismus wird zunächst ebenfalls der Angriff eines Sauerstoffatoms des JO_4 -Anions auf den Phosphor angenommen. Dabei entsteht die Verbindung XLVI, die unter Bildung von Triphenylphosphinoxid und Jodat in das Carben XLIX zerfällt. Dieses Carben kann als elektrophiler Reaktionspartner das noch unveränderte Ylid intramolekular angreifen und in einem Synchronmechanismus den Ring unter erneuter Bildung von Triphenylphosphinoxid und einem Jodatanion schließen.

Erste Beobachtungen dieser Art stammen von G. Wittig und W. Böll ³⁵⁾, und R. Oda, Y. Ito und M. Okano ³⁶⁾, die die Reaktion elektrophiler Carbene mit Triphenylphosphinalkylenen untersuchten.

Da die entstandenen Olefine von Perjodat nicht angegriffen werden ³⁷⁾, erlaubt diese Methode eine schonende Darstellung empfindlicher polycyclischer Kohlenwasserstoffe.

35) G. Wittig und W. Böll, Chem. Ber. 95, 2526 (1962)

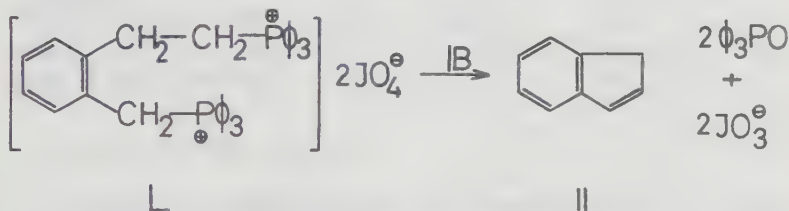
36) R. Oda, Y. Ito und M. Okano, Tetrahedron Letters 7 (1964)

37) B. Sklarz, The Chemical Society Quarterly Reviews
Nr. 1, 3 (1967)

2. Polycyclische Fünfringe

2.1. Inden-Ringschluß

Beim Zutropfen eines Moles einer wässrigen Lösung von o-[2-Äthyl-benzyl]-bis-triphenylphosphoniumbromid zu zwei Mol NaJO_4 in Wasser fällt das entsprechende bis-quartäre Meta-perjodatsalz L aus.



Aus diesem bildet sich bei Raumtemperatur nach der Alkoholat-Methode ein gelbes Bis-ylid, das sofort mit dem JO_4 -Anion weiterreagiert unter Bildung von 34 % Inden II, 72 % Triphenylphosphinoxid und Lithiumjodat.

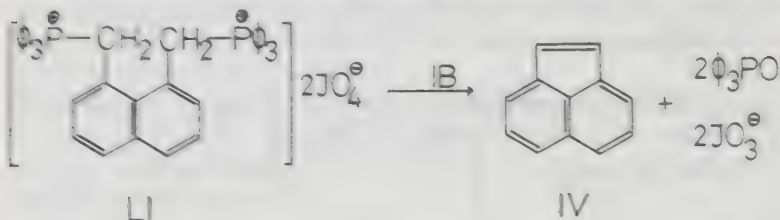
Das nach der NaNH_2 -Methode dargestellte, in flüssigem Ammoniak gelbe Ylid, entfärbt sich schon nach kurzer Zeit. Nach dem Aufarbeiten erhält man das Inden II in einer Ausbeute von 71 %.

Die spektroskopischen und analytischen Daten des Indens stimmen mit einer auf anderem Wege dargestellten Vergleichssubstanz vollkommen überein.

2.2. Acenaphthylen-Ringschluß

1.8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid wird mit zwei Mol NaJO_4 in das entsprechende Perjodatsalz LI überführt.

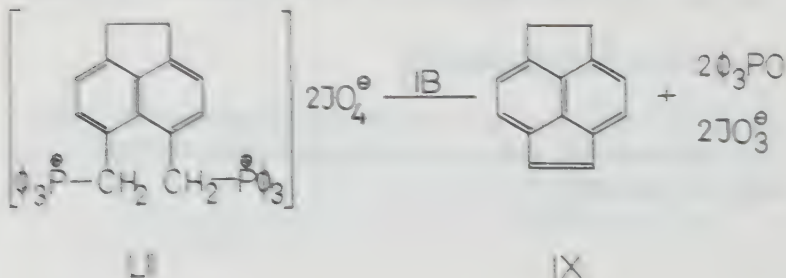
Tropft man zu einer alkoholischen Suspension dieses Salzes die äquimolaren Mengen Lithiumäthylates, so färbt sich die Lösung durch die Entstehung des Bis-ylids orange. Nach wenigen Minuten wird die Lösung farblos und man isoliert nach dem Aufarbeiten C_3 , + Acenaphthylen IV und C_4 + Triphenylphosphinoxid neben Lithiumjodat.



Führt man zu einer Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak das Bis-phosphonium-beta-perjodat III, so entsteht zunächst das rote Ylid, das schon nach kurzer Zeit in die gelbe Farbe des entstandenen Acenaphthylens umschlägt, welches in einer Ausbeute von 80% + von 90% + Triphenylphosphinoxid und dem entstandenen Lithiumjodat abgetrennt werden kann.

2,3-1,2-Dihydropyacylen-Ringschluß

Wird das Phosphonium-beta-perjodat III mit Lithiumalkoholat in das gelberüne Ylid überführt und kurze Zeit



Bei Raumtemperatur verpackt, so erhält man eine voluminöse Masse, aus der man nach dem Aufschmelzen des 1,2-Diäthylpyrrolins II in einem Ausbeute von 85 % Isolierten erhält.

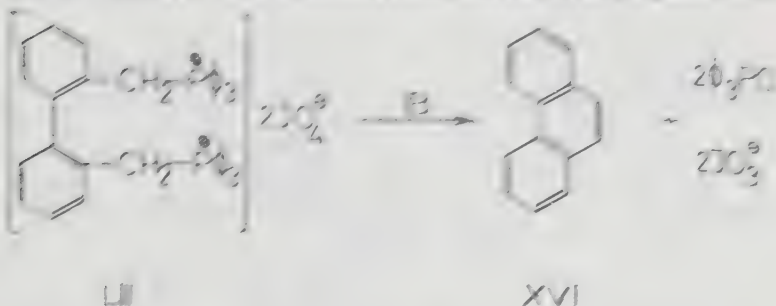
Bei der der Fällungsmethode dargestellten, roten Masse bildet keine Masse während der Oxidation nicht nach dem Aufschmelzen lassen sich jedoch 85 % 1,2-Diäthylpyrrolins, 10 % Natriumpyrrolinoxid und Natriumjodid isolieren.

Das 1,2-Diäthylpyrrolin erhält sich mit einem auf anderer Weise dargestellten als identisch.

2. Polycyclische Isomere

2.1. Phenanthren-Derivate

Bei der Umsetzung von zwei Mol $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit einem Mol 2,2-Diäthyl-1,4-bis-trimethylgermylpyrrolin-5-oxid entsteht das 2,2-Diäthyl-1,4-bis-trimethylgermylpyrrolin-5-oxid.



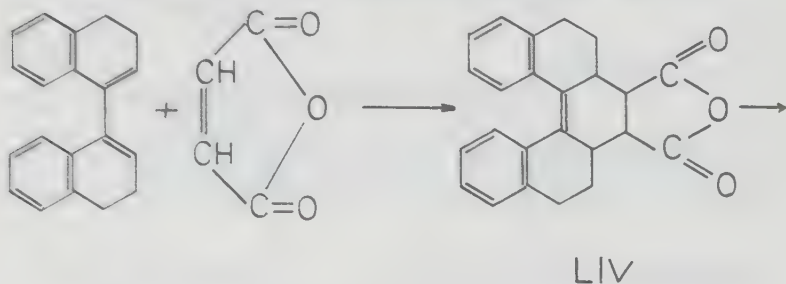
Überführt man diesen Salz in absoluten Äthylalkohol und gibt die entsprechende Menge Natriumalkoholat zu, so entsteht hauptsächlich das selbstorange Färb, das sofort unter Wassereinkommen zum Phenanthren XVI weiterreagiert, wobei sich die Masse entfernt.

Die Ausbeute an cyclischem Kohlenwasserstoff XVI liegt bei 31 %; die des Triphenylphosphinoxids bei 52 %. Die Identität von XVI wurde mit Hilfe eines auf anderem Wege dargestellten Phenanthrens durch spektroskopische Vergleiche bewiesen.

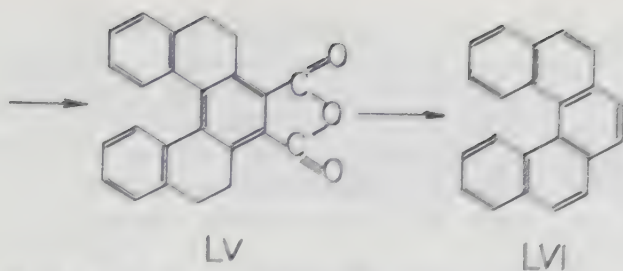
Unter Verwendung von Natriumamid als Base in flüssigem Ammoniak resultiert aus dem Phosphoniumsalz LIII das Phenanthren in einer Ausbeute von 70,5 %.

3.2. 3.4.5.6-Dibenzphenanthren

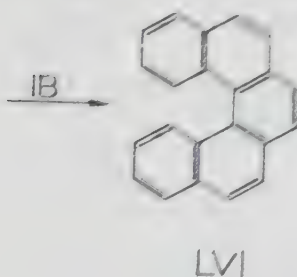
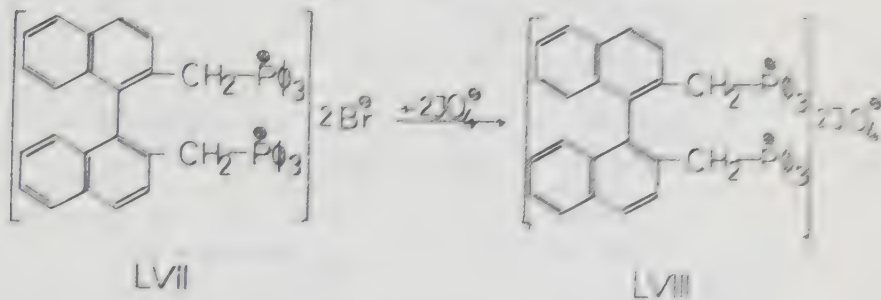
Die Synthese dieser Verbindung stieß bisher auf große Schwierigkeiten. Ausgehend vom Δ^1 -Bisdialin-(1.2'), das man aus Tetralon-(1) mittels amalgamierten Aluminium in Äthylalkohol erhält, entsteht durch Dien-Synthese mit Maleinsäureanhydrid die Verbindung LIV. Bromierung in Chloroform und Abspaltung von HBr liefert die Zwischenstufe LV, die durch Reduktion das gewünschte 3.4.5.6-Dibenzphenanthren LVI in schlechten Ausbeuten liefert ³⁸⁾.



³⁸⁾ R. Schoental und E.J. Scott, J. chem. Soc. London, 1683 (1949)



Tropft man zu einer wässrigen Lösung von Natrium-metaperjodat langsam eine wässrige Lösung des Phosphoniumsalzes LVII, so fällt das Bis-metaperjodat LVIII aus.



Das getrocknete Salz wird in absoluten Alkohol suspendiert. Beim Schüttrufen suspendierter Benzol-Lithiumalkoholat färbt sich die Suspension gelb. Diese entfärbt sich schon nach kurzer Zeit, während das Lithiumjodat ausfällt. Nach dem Aufarbeiten erhält man das 3,4,5,6-Dibenzphenanthren VII in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 170° (Lit. $170-171^{\circ}$ ⁵⁰⁾ in einer Ausbeute von 36 %.

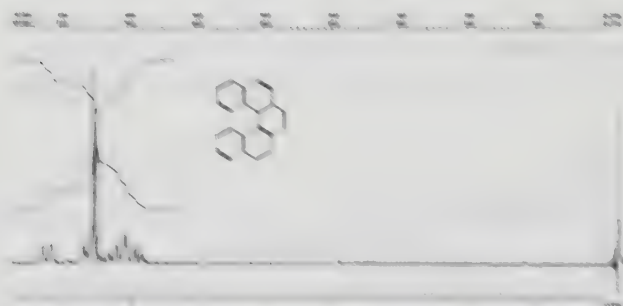


Abb. 6. UV-Spektren des 3,4,5,6-Dibenzphenanthrens

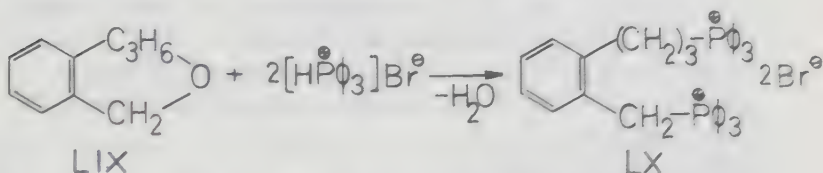
Im UV-Spektrum des Dibenzphenanthrens VII, das in Benzol gemessen wurde, liegen die Absorptionsmaxima bei 251, 266 und 326 mμ.

Die Verbindung erwies sich bei der Prüfung auf oxi- und reduzierende Eigenschaften als unwirksam ⁵⁰⁾.

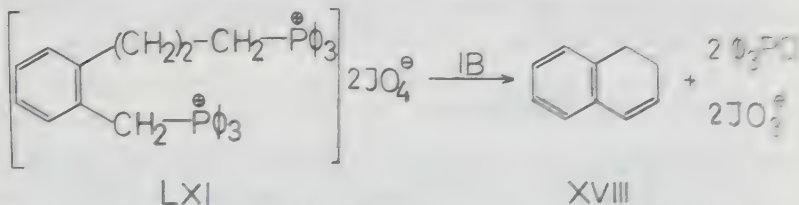
⁵⁰⁾ H.A. Weidlich, Chem. Ber. 71, 1202 (1938)

3.3. 1.2-Dihydronaphthalin-Ringschluß

In Analogie zu einer von H.J. Bestmann und L. Mott⁴⁰⁾ gefundenen Reaktion wurde der cyclische Äther LIX durch Umsetzung mit Triphenylphosphinhydrobromid unter Ringöffnung in das Bis-phosphoniumsalz LX überführt.



Dieses Salz löst man in destilliertem Wasser auf und läßt es langsam zu einer wässrigen Lösung von Natrium-meta-perjodat zutropfen, wobei das Bis-phosphonium-meta-perjodat ausfällt. Nach mehrstündigem Trocknen des Salzes LXI im Hochvakuum über P_2O_5 bei maximal 60° wird dieses nach der Natriumamid-Methode in das orange gefärbte Ylid überführt, das nach etwa 10 Minuten reagiert hat, erkennbar an der nun grauen Farbe des Reaktionsmediums.



Das 1,2-Dihydronaphthalin XVIII erhält man durch Destillation als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $87 - 88^\circ/\text{mm}$ in einer Ausbeute von 80,7 %.

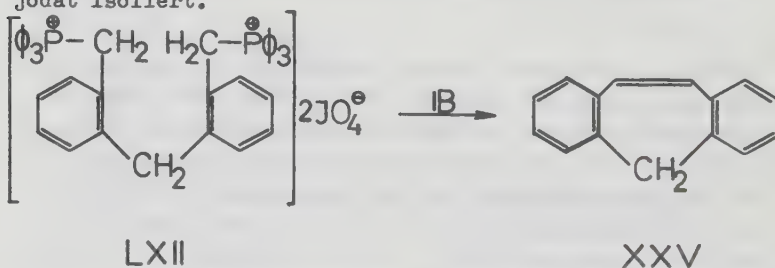
Seine Identität wurde mit Hilfe der UV- und IR-spektroskopischen Daten einer Vergleichssubstanz bewiesen.

40) Dissertation L. Mott, Erlangen - Nürnberg (1966)

4. Polycyclische Siebenringe

4.1. 2.3.6.7-Dibenzsuberen

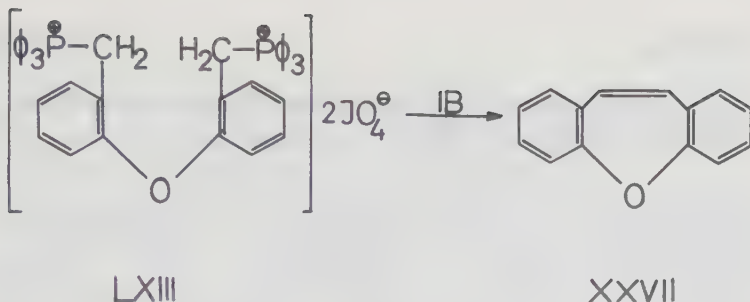
Ausgehend vom getrockneten 2.2'-Di-(methyl)-diphenylmethan-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LXII entsteht durch Einwirkung von zwei Mol Lithiumalkoholat in Äthylalkohol das gelbe Bis-ylid, das nach der Oxidation in 75,7 %-iger Ausbeute 2.3.6.7-Dibenzocyclo-heptatrien XXV bildet. Außerdem wurden 87 % Triphenylphosphinoxid und Lithiumjodat isoliert.



Die Verbindung XXV stimmt in ihren spektroskopischen Daten mit denen einer Vergleichssubstanz vollkommen überein.

4.2. 2.3.6.7-Dibenzoxepin

Beim Zutropfen einer wässrigen Lösung von 2.2'-Di-(methyl)-diphenyläther-bis-triphenylphosphoniumbromid zu einer wässrigen Lösung aus Natrium-meta-perjodat fällt das leicht gelbgefärbte Bis-phosphonium-meta-perjodat LXIII aus. Das nach der Alkoholat-Methode dargestellte gelbgrüne Ylid oxidiert sich bei Raumtemperatur in wenigen Minuten unter Bildung des polycyclischen Siebenringes XXVII, Triphenylphosphinoxid und Lithiumjodat.



Die Ausbeute des 2.3.6.7-Dibenzoxepins XXVII liegt bei 32,4 % d.Th. Die Identität wurde auf Grund der IR-, UV- und NMR-Daten sowie des Mischschmelzpunktes einer Vergleichssubstanz bewiesen.

5. Polymere Verbindungen

Wie schon bei der Autoxidation gezeigt werden konnte, führte diese Reaktion in zwei Beispielen nicht zum Ringschluß. Es gelang nun auch bei der Oxidation eines Bisphosphoniumperjodates eine polymere Verbindung zu isolieren.

Suspendiert man das 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LXIV in absolutem Alkohol und läßt die äquivalente Menge Lithiumalkoholat in Alkohol zutropfen, so färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach dem Aufarbeiten der dunkelbraunen Suspension erhält man in einer Ausbeute von 75 % die Verbindung XLI, die sich mit einer auf anderem Wege dargestellten Substanz identisch erweist.

Tabelle 3:

Bisher dargestellte polycyclische Ringe aus Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodaten.

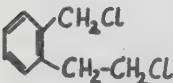
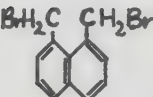
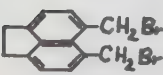
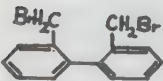
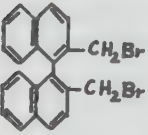
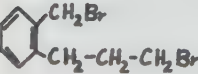
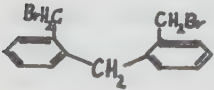
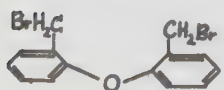
Eingesetzte Bis-halogenverbindungen	% Ausb. an Phos.-salz	isolierte polycyclische Ringe A	% Ausbeute von A nach Methode: NaNH_2 Alkoholat	
	87,7	Inden II	70,7	34,1
	89,6	Acenaphthylen IV	85,5	75,0
	88,9	Dihydropyrcylen	88,5	83,1
	92,0	Phenanthren XVI	70,5	31,4
	98,5	Dibenzphenanthren LVII		85,0
	90,0	Dihydronaphthalin XVIII	80,7	
	90,9	Dibenzsuberen XXV		75,1
	86,2	Dibenzoxepin XXVII		32,4

Tabelle 4:

Vergleich der Ausbeuten bisher dargestellter polycyclischer Ringe durch Oxidation der entsprechenden Bis-triphenylphosphinalkylene mit Sauerstoff und mit Perjodat.

isolierte polycyclische Ringe A	<u>Autoxidation</u> % Ausbeute von A nach		<u>Oxidation mit Perjodat</u> % Ausbeute von A nach	
	DMSO-Meth.	NaNH ₂ -Meth.	NaNH ₂ -Meth.	Alk.-Meth
Inden II	65,5		70,7	34,1
Acenaphthy- len IV	52,6		85,5	75,0
1,2-Dihydro- pyracylen IX	35,4		88,5	83,1
Phenanthren XVI		74,1 a)		
		62,3 b)	70,5	31,4
Dibenzphe- nanthren LVI				85,0
1,2-Dihydronaph- thalin XVIII		46,1	80,7	
Dibenz- suberen XXV	45,1	50,3		75,1
Dibenz- oxepin XXVII	45,2	53,4		32,4
Dibenzo-cyclo- octa-trien XXXI	43,1			

a) = Benzol als Lösungsmittel

b) = Dimethylformamid als Lösungsmittel

III. Oxidation mit Permanganat

Ähnlich wie bei der Darstellung von Bis-phosphonium-meta-perjodaten sollte bei der Zugabe eines in Wasser gelösten Bis-triphenylphosphoniumhalogenides zu einer wässrigen Lösung eines Alkalipermanganates das entsprechende schwer lösliche Bis-phosphonium-permanganat ausfallen, das seinerseits durch die Einwirkung einer geeigneten Base ein Bis-ylid bilden müßte. Dieses sollte mit den MnO_4^- -Anionen weiterreagieren unter Ausbildung eines polycyclischen Ringes, Triphenylphosphinoxid und Braunstein MnO_2 .

1. Acenaphthen-Ringschluß

Löst man das 1.8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid in heißem Wasser und tropft dieses zu einer warmen, wässrigen Lösung von KMnO_4 , so fällt augenblicklich Braunstein aus. Zentrifugiert man vom Braunstein ab und digeriert diesen mit Benzol, so isoliert man durch Chromatographie an einer Al_2O_3 -Säule/Aktivität II und Benzol als Laufmittel, das Acenaphthylen in einer Ausbeute von 20 %. Der Schmelzpunkt beträgt 90° ; Mischschmelzpunkt 89° (Lit. Fp. $89 - 91^\circ$)⁴¹⁾.

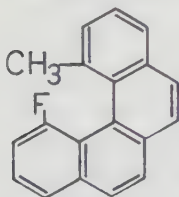
Wird der vorangegangene Versuch bei einer Reaktionstemperatur von 0° durchgeführt, so fällt das rosa gefärbte Bis-triphenylphosphonium-permanganat aus, das sich aber nach wenigen Minuten durch Braunsteinabscheidung verfärbt. Arbeitet man diesen wie im vorhergehenden Versuch auf, so erhält man das Acenaphthylen IV in 4 %-iger Ausbeute.

⁴¹⁾ M. Wolff, Przemyl. Chem. 42, 34 (1963)

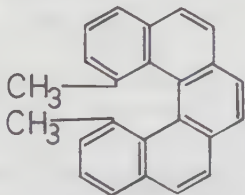
IV. Ausblick

Die Oxidation von Bis-triphenylphosphinalkylenen, die mit Erfolg zu Ringschlußreaktionen führte, wurde bisher auf drei Oxidationsmittel beschränkt: molekularen Sauerstoff und die anorganischen Säureanionen JO_4' und MnO_4' . Es bleibt nun zu untersuchen, in wie weit sich Bis-triphenylphosphinalkylene mit anderen organischen oder anorganischen Säureanionen umsetzen, die oxidierende Eigenschaften besitzen, die dann zur Darstellung neuer polycyclischer Ringe führen.

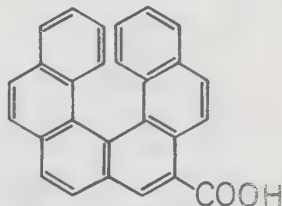
Es besteht die Möglichkeit polycyclische Ringe, z.B. Phenanthrenderivate, die durch die Wahl geeigneter Substituenten optisch aktiv sein können, zu synthetisieren. Hier wäre z.B. das 1-Methyl-12-fluor-benzphenanthren LXV zu nennen ⁴²⁾, das sich leicht in seine optischen Antipoden spalten läßt.



LXV



LXVI



LXVII

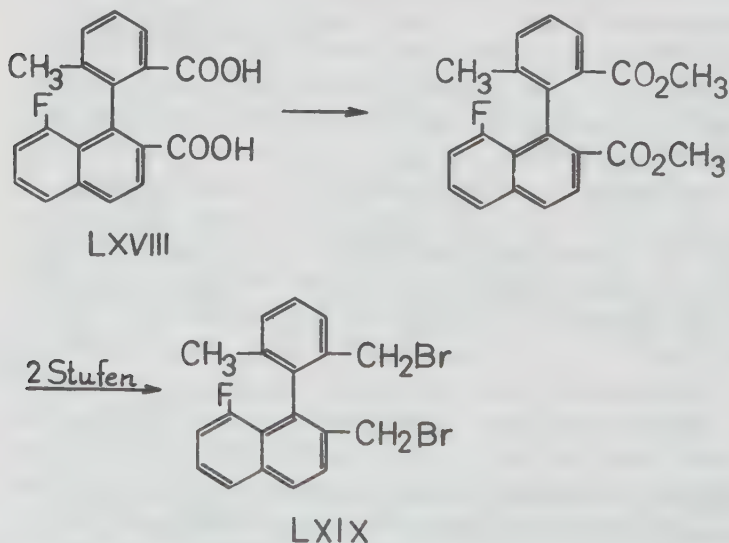
Verbindungen wie das 1.14-Di-(methyl)-3.4.5.6-Dibenzphenanthren LXVI und das von D. Bogaert-Verhoogen ⁴³⁾ synthetisierte Derivat des Hexahelicens LXVII zeigen eine optische Isomerie durch Behinderung der Drehbarkeit.

42) M.S. Newman, R.G. Mentzner und G. Slomp, J. Amer. chem. Soc. 85, 4018 (1963)

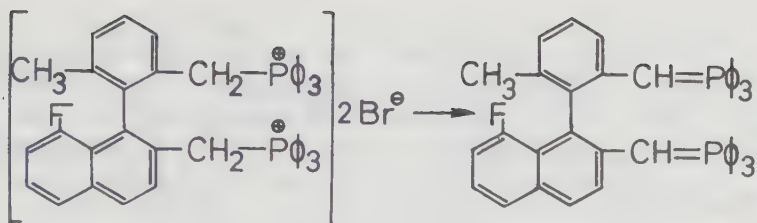
43) D. Bogaert-Verhoogen und R.H. Martin, Tetrahedron Letters No. 32, 3045 (1967)

Durch Oxidation geeigneter Bis-triphenylphosphinalkylene könnten solche Verbindungen, die optisch aktiv sein können, erschlossen werden. Am Beispiel der Verbindungen LXV und LXVI soll dies hier erläutert werden.

Ausgehend vom 1-Phenyl-naphthalinderivat LXVIII, das in 8- und 9-Stellung durch eine CH_3 -Gruppe bzw. Fluor substituiert ist, kann in einfacher Weise, ohne daß diese Substituenten verändert werden, durch Veresterung der beiden Carboxylgruppen, Reduktion des Diesters mit LiAlH_4 und Bromierung des entstandenen Diols mit HBr , in das Bis-(bromomethyl)-derivat LXIX überführt werden.

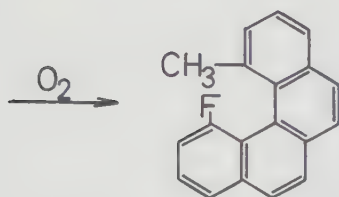


Durch Umsetzung mit zwei Mol Triphenylphosphin erhält man das Bis-triphenylphosphoniumsalz LXX. Dieses reagiert mit zwei Mol Base zum Ylid LXXI, das mit Sauerstoff zum 1-Methyl-12-fluor-benzphenanthren LXV und Triphenylphosphinoxid reagiert.



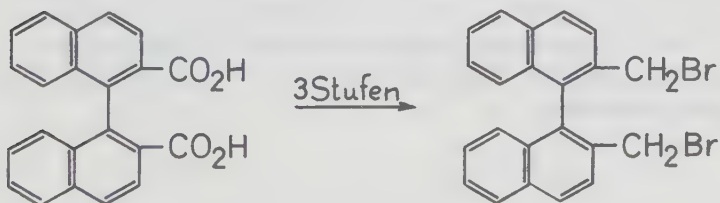
LXX

LXXI



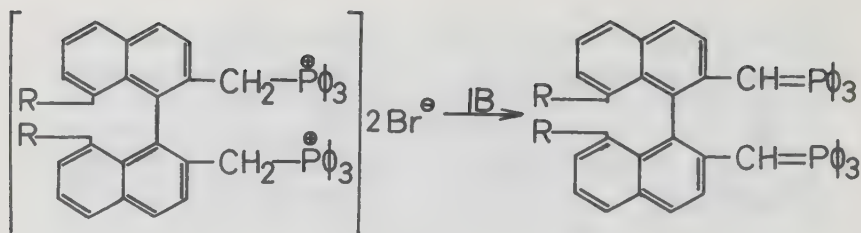
LXV

Um eine Verbindung zu bekommen, die ähnlich LXVI optisch aktiv sein kann, geht man von einem 2.2'-Di-(carboxi)- $\alpha\alpha'$ -naphthalin LXXII aus, das in 8- und 8'-Stellung substituiert ist. Dabei müssen die Substituenten R so gewählt werden, das sie bei allen folgenden Umsetzungen vom Ring nicht abgespalten werden. Es kommen dafür z.B. HSO_3^- oder NO_2 -Gruppen in Frage.



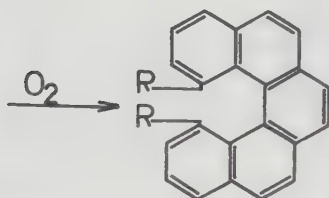
LXXII

LXXIII



LXXIV

LXXV



LXXVI

In einer dreistufigen Reaktionsfolge über Ester, Diol und Dibromid LXXIII gelangt man durch Umsetzung mit zwei Mol Triphenylphosphin zum 8.8'-substituierten 2.2'-Di-(methyl)- α,α' -dinaphthyl-bis-triphenylphosphoniumbromid LXXIV. Dieses wird durch geeignete Basen in das Bis-triphenylphosphin-alkylen LXXV überführt und der Autoxidation unterworfen. Das neben Triphenylphosphinoxid gebildete Dibenzphenanthren-derivat LXXVI kann man mit Hilfe der Säulenchromatographie abtrennen.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich waren. Die C,H-Analysen führten Frau Brotanek und Herr Zankel aus. Die IR-Spektren wurden von Fräulein Schmidt gemessen. Herr Dr. Geibel und Frau Nuding nahmen die NMR-Spektren auf. Mein Dank gilt ferner Herrn Kunstmann für die Aufnahme der Massenspektren. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit Unterstützung von Herrn Joachim durchgeführt.

D. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsmethodik in der Chemie der Phosphinalkylene.

1. Darstellung von Phosphoniumsalzen.

Quartäre Phosphoniumsalze gewinnt man durch Umsetzung äquimolekularer Mengen eines Alkylhalogenides mit Triphenylphosphin. Allgemein sind folgende Verfahren in Anwendung:

- a) Umsetzung von Triphenylphosphin mit flüssigen Alkylhalogeniden in Abwesenheit eines Lösungsmittels ⁴⁴⁾⁴⁵⁾
- b) Umsetzung fester Halogenide mit Triphenylphosphin in der Schmelze ⁴⁶⁾
- c) Umsetzung der Komponenten in einem Lösungsmittel ⁴⁴⁾⁴⁶⁾⁴⁷⁾
- d) Umsetzung von Hydroxylverbindungen mit Triphenylphosphin und Halogenwasserstoff, bzw. mit Triphenylphosphinhydrohalogenid
- e) Umsetzung von Triphenylphosphin mit Olefinen in Gegenwart von wasserfreiem Halogenwasserstoff ⁴⁸⁾

Auch die Umsetzung von Sulfosäureestern in einem inerten Lösungsmittel mit Triphenylphosphin führt zu stabilen Phosphoniumsulfonaten ⁴⁹⁾

44) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)

45) A. Michaelis und H.v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885)

46) A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957)

47) F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 293 (1950)

48) H. Hoffmann, Chem. Ber. 94, 1331 (1961)

49) D. Klamann und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 97, 2535 (1964)

Die Reaktionsbedingungen richten sich weitgehend nach der Natur der Halogenverbindungen. Leichtflüchtige Halogenide werden ohne Verwendung eines Lösungsmittels zweckmäßig direkt im Bombenrohr umgesetzt, während höhersiedende und feste Halogenverbindungen meistens in Lösung zur Reaktion gebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich Benzol, Toluol, Xylol, Dekalin etc.

Bei der Darstellung diquartärer Phosphoniumsalze aus bifunktionellen Halogenverbindungen verwendet man vorwiegend stärker polare Lösungsmittel wie Methanol, Äthanol oder n-Butanol, bzw. polare und hoch siedende Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Nitrobenzol oder Nitromethan, da bei der Reaktion in unpolaren oder weniger polaren Solventien meist nur die monoquartären Salze erhalten werden ⁵⁰⁾. Diquartäre Phosphoniumsalze lassen sich aus den monoquartären Verbindungen durch weitere Umsetzung mit Triphenylphosphin in der Schmelze gewinnen ⁵¹⁾, doch ist dieses Verfahren wegen der anzuwendenden hohen Temperaturen, die zu teilweiser Zersetzung führen, nicht besonders zu empfehlen.

Poly-triphenylphosphoniumsalze werden durch Einwirkung von Triphenylphosphin auf das entsprechende Poly-halogenid in einem stark polaren Lösungsmittel (Diäthylenglykol-diäthyläther, Acetylaceton) unter Stickstoffschutz dargestellt ⁵²⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzbildung wird von der Art des Halogens und der Natur des Alkylrestes bestimmt. Die Jodide reagieren schneller als die Bromide und Chloride und zeichnen sich durch sehr gutes Kristallisationsvermögen aus; meist gibt man jedoch den leichter zugänglichen Bromiden den Vorzug.

50) K. Friedrich und H.G. Hennig, Chem. Ber. 92, 2756 (1959)

51) G. Wittig und H. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955)

52) C.A. Dornfeld und L.E. Thielen, U.S. Patent 2865964

In den häufigsten Fällen werden die Phosphoniumsalze bei ihrer Darstellung in kristalliner Form erhalten. Fallen sie in öligler Form an, so lassen sie sich aus ihrer Chloroform- oder Äthanollösung mit Äther, Essigester oder Aceton kristallin ausfällen.

Aus wässrigen Lösungen von Phosphoniumchloriden oder -bromiden lassen sich mit Hilfe der wässrigen Lösungen von Alkalijodiden, -meta-perjodaten, -permanganaten bzw. -molybdaten die entsprechenden schwerlöslichen Phosphoniumsalze ausfällen.

Bei allen diesen Kristallisations- und Reinigungsverfahren ist zu beachten, daß alle letztgenannten Phosphoniumsalze im allgemeinen Lösungsmittel, -besonders Wasser-, hartnäckig festhalten, und daher sorgfältigste Trocknung im Hochvakuum über P_2O_5 notwendig ist.

Beim Trocknen der Phosphonium-meta-perjodate darf die Temperatur 70° nicht überschreiten, da sonst eine explosivartige Zersetzung der Salze eintreten kann.

An Hand der in Nujol-Mull gemessenen IR-Spektren läßt sich feststellen, in wie weit sich die Salze in wasserfreiem Zustand befinden.

2. Darstellung der Phosphinalkylene

Zur Gewinnung der Phosphinalkylene läßt man auf Triphenylalkylphosphoniumsalze in einem geeigneten Lösungsmittel ein Äquivalent einer Base einwirken. Dabei wird das in -Stellung zum Phosphor befindliche Proton eliminiert, wobei das Phosphinalkylen gebildet wird. Die teilweise Reaktionsfreudigkeit der entsprechenden Ylide gegenüber Sauerstoff und Wasser macht die Anwendung eines Schutzgases und völligen Feuchtigkeitsausschluß notwendig. Je nach der Art des Protonenacceptors kommen folgende Methoden zur Gewinnung der Phosphinalkylene zur Anwendung:

a) Natriumamid-Methode 53)

Aus einer Bombe wird Ammoniak in ein mit flüssiger Luft gekühltes Schlenkrohr kondensiert. Nach der Verflüssigung des Ammoniaks gibt man die zur Umsetzung erforderliche Menge fein geschnittenes Natrium und anschließend wenige Körnchen Eisen-(III)-nitrat hinzu. Wenn die blaue Farbe der Lösung von Natrium in Ammoniak in das Grau des Natriumamids umgeschlagen ist, wird das absolut trockene, fein pulverisierte Phosphoniumsalz unter magnetischem Rühren zugegeben. Man läßt das Ammoniak über ein Quecksilberventil unter Rühren vollständig abdampfen. Der Rückstand wird mit einem inerten und wasserfreien Lösungsmittel kurz gekocht, um die letzten Reste des Ammoniaks zu vertreiben. Bei guter Löslichkeit des Ylids in dem betreffenden Solvens wird die Lösung über eine G_3 -Fritte vom Ungelösten (nicht umgesetztes Phosphoniumsalz und Natriumhalogenid) in ein Reaktionsgefäß abfiltriert. Schwerlösliche Ylide können in Suspension weiter verarbeitet werden. Alle hier angegebenen Operationen werden unter Stickstoffschutz und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

b) Alkoholat-Methode 1)

Hier verwendet man Natrium- oder Lithiumäthylat, bzw. Kalium-tert.-butylat als Protonenacceptoren. Sie werden in der Lösung ihrer entsprechenden Alkohole mit den Phosphoniumsalzen umgesetzt. Man gibt das Salz entweder zu der Alkoholatlösung oder tropft diese zu der Lösung oder Suspension des Phosphoniumsalzes in dem betreffenden Alkohol. Die Bildung des Ylids bzw. des im Gleichgewicht befindlichen Phosphoniumalkoholates erfolgt spontan.

53) J. Meyer und H. Staudinger, Helv. chim. Acta 2, 619 (1919)

c) Dimethylsulfoxid-Methode ⁵⁴⁾

Die zur Reaktion benötigte Menge Natriumhydrid (in 50 %iger Mineralölsuspension) wird auf einer Glasfritte durch mehrmaliges Waschen mit abs. Petroläther vom Mineralöl befreit und dann in das Reaktionsgefäß eingefüllt. Man gibt absolutes Dimethylsulfoxid hinzu, das über Calciumhydrid destilliert wurde, (50 ml Dimethylsulfoxid für 100 mMol NaH), setzt einen Rückflußkühler mit Quecksilberüberdruckventil auf und erwärmt die Suspension langsam unter magnetischem Rühren auf 70 - 80°. Nach etwa einer Stunde ist die Wasserstoffentwicklung beendet. Die Lösung des entstandenen Dimethylsulfoxid-Anions wird abgekühlt und das trockene, fein zerriebene Phosphoniumsalz zugegeben. Nach 10 - 20 Min. Rühren bei R.T. kann das entstandene Ylid zur Reaktion gebracht werden.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der guten Löslichkeit der Bis-triphenylphosphinalkylene in Dimethylsulfoxid. Alle angegebenen Operationen werden unter Stickstoffschutz und sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß durchgeführt.

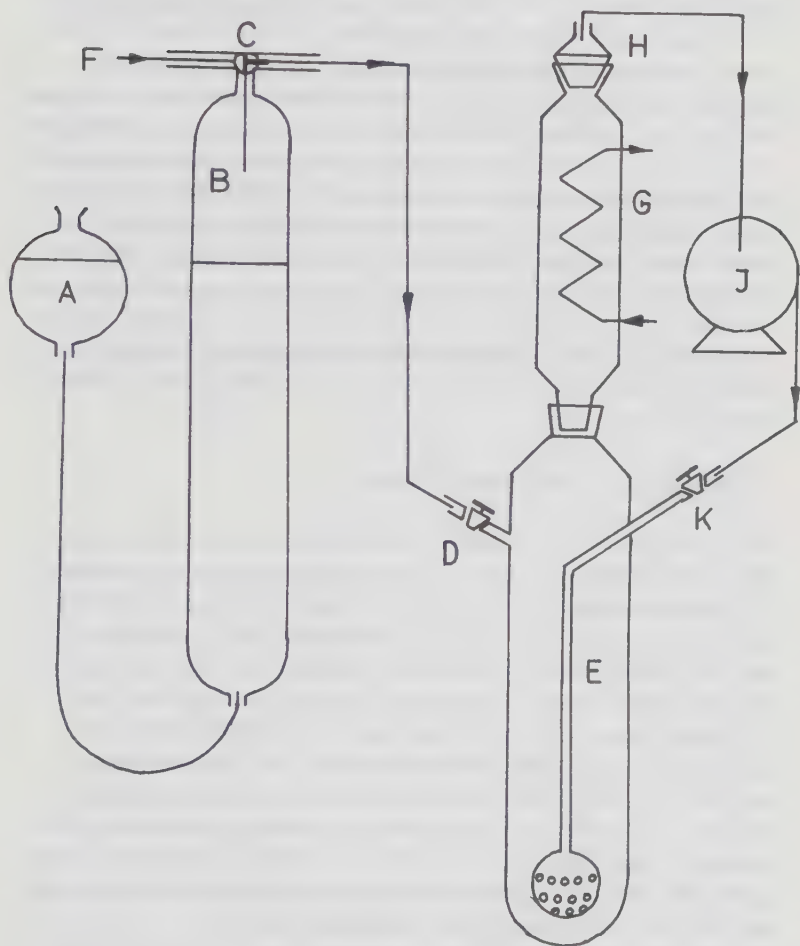
3) Autoxidation von Phosphinalkylenen mittels Sauerstoff

Die Autoxidation wird mit der auf der folgenden Seite dargestellten Versuchsordnung ausgeführt.

Die nach einer der unter 2. genannten Methode erhaltene Ylidlösung bzw. -suspension befindet sich im Oxidationsgefäß E. Die Apparatur wird zuerst unter Stickstoffschutz zusammengesetzt und dann über D mit der Sauerstoffvorratsburette B verbunden. Vor Beginn der Autoxidation wird über die Hähne C und D für kurze Zeit Sauerstoff aus der Bombe durch die Apparatur geleitet. Anschließend wird der Kreislauf bei K geschlossen und die Pumpe in Betrieb gesetzt.

⁵⁴⁾ R. Greenwald, M. Chaykovsky und E.J. Corney, J. Amer. chem. Soc. 85, 1128 (1963)

Apparatur zur Autoxidation



- A Niveaugefäß
- B O_2 -Vorratsbürette
- C Dreiweghahn
- D Anschluß d. O_2 -Bürette
- E Oxidationsgefäß

- F Gaseinleitungsrohr
- G Kühler
- H Olive
- J Pumpe
- K Anschluß der Pumpe

Unterbleibt die Verdrängung des Schutzgases aus der Apparatur, so ist der für die Reaktion erforderliche Sauerstoff stark mit Stickstoff verdünnt, was zu einer Verlängerung der Oxidationszeiten führt. - Der Sauerstoffverbrauch kann an der Eichskala von B abgelesen werden. Hierbei ist zu beachten, daß an der Skala vor und nach der Reaktion bei gleicher Temperatur abgelesen wird. Die während der exothermen Oxidation entstehende Reaktionswärme kann durch Kühlen von E abgeführt werden. Soll bei erhöhter Temperatur oxidiert werden, so wird E im Heizbad erwärmt. Es empfiehlt sich, während der Autoxidation magnetisch zu rühren.

In einigen Fällen wird der Sauerstoff direkt durch den Hahn K in das Oxidationsschlenkrohr E über ein Quecksilberventil geleitet.

4. Nachweis von Triphenylphosphin

Beim Arbeiten mit Triphenylphosphinalkylenen ist es manchmal von Bedeutung, rasch einen Nachweis für auftretendes Triphenylphosphin durchzuführen. Dies geschieht mittels einer Tüpfelreaktion von H.J. Bestmann und H. Schulz: ⁵⁵⁾ Auf ein Stückchen Filterpapier gibt man einige Tropfen der zu prüfenden Lösung, versetzt mit wenigen Tropfen einer 2 %-igen benzolischen Lösung von p-Nitro-benzylchlorid und erwärmt die Probe wenige Minuten im Trockenschrank auf 100° - 120°. Bei Anwesenheit von Triphenylphosphin bildet sich hierbei p-Nitro-benzyl-triphenylphosphoniumchlorid, aus dem beim Versetzen mit Natronlauge das leuchtend rote Triphenylphosphin-p-nitrobenzylen entsteht, das an der Luft für kurze Zeit beständig ist.

⁵⁵⁾ H.J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964)

5. Charakterisierung polycyclischer Olefine mit 2.4-Di-nitrobenzolsulfenylchlorid

Zur Identifizierung und Charakterisierung der erhaltenen polycyclischen Olefine wurden teilweise ihre 1 : 1 - Addukte an 2.4-Dinitro-benzolsulfenylchlorid dargestellt.

Allgemeine Methode:

Eine Lösung von 0,2 g 2.4-Dinitro-benzolsulfenylchlorid und 0,2 - 0,3 g des polycyclischen Olefins in Eisessig wird auf dem siedenden Wasserbad 15 Minuten erhitzt. Kühlt man das Reaktionsgemisch ab, so kristallisiert bereits manchmal das Addukt aus. Andernfalls wird die Lösung auf 5 - 10 g zerkleinertes Eis gegossen und das ausgeschiedene feste oder ölige Produkt aus Äthanol umkristallisiert.

II. Polycyclische Ringsysteme

6. Polycyclische Fünfringe

6.1. Inden-Ringschluß

6.1.1. o-[2-Äthyl-benzyl]-bis-triphenylphosphoniumbromid

7 g (25 mMol) o-[2-Bromäthyl]-benzylbromid ⁵⁶⁾ und 17 g (65 mMol) Triphenylphosphin werden in 50 ml Dimethylformamid gelöst und anschließend fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 50 ml Benzol hinzu; das Phosphoniumsalz fällt als Öl aus. Dieses löst man in wenig Äthanol und läßt es langsam unter Rühren und Kühlen zu 250 ml Äther zutropfen, wobei das Salz kristallin ausfällt. Es wird in einer Soxlethapparatur mit Benzol 12 Stunden extrahiert und über P_2O_5 am Hochvakuum bei 100° getrocknet.

Ausbeute: 19,7 g = 98,5 % d.Th. Fp.: $262 - 263^\circ$

Analyse: $C_{45}H_{40}Br_2P_2$ (802,55)

ber.: C 67,34 H 5,02 gef.: C 67,83 H 5,82

6.1.2. o-[2-Äthyl-benzyl]-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat I

Zu einer wässrigen Lösung von 9,4 g (44 mMol) $NaJO_4$ tropft man langsam eine wässrige Lösung von 14,2 g (20 mMol) o-[2-Äthyl-benzyl]-bis-triphenylphosphoniumchlorid, wobei das Perjodatsalz augenblicklich kristallin ausfällt. Man

⁵⁶⁾ A. Rieche und E. Schmitz, Chem. Ber. 89, 1259 (1956)
Chem. Ber. 95, 91 (1962)

saugt ab, wäscht mehrmals mit Wasser und Äther nach und trocknet das Salz sorgfältigst im Hochvakuum über P_2O_5 24 Stunden bei maximal 60° .

Ausbeute: 18 g = 87,8 % d.Th. Zersetzungspunkt: 145°

$C_{45}H_{40}P_2J_2O_8$ (1024,54)

6.1.3. Inden II

a) 8,0 g (10 mMol) o-[2-Äthyl-benzyl]-bis-triphenylphosphoniumbromid werden in das Bis-alkylen mit 0,5 g (22 mMol) Natriumhydrid in 50 ml Dimethylsulfoxid überführt. Die hellrote Farbe der klaren Lösung vertieft sich mit zunehmender Sauerstoffaufnahme und ist am Ende dunkelbraun. Die schwach exotherm verlaufende Autoxidation dauert eine Stunde. Man versetzt die Lösung mit 50 ml Methylenchlorid und wäscht dieses mehrmals mit Wasser (insgesamt 2 l) um das Methylenchlorid, in dem Inden und Triphenylphosphinoxid gelöst sind, vollständig vom Dimethylsulfoxid zu befreien. Nach dem Abtrennen und Destillieren des Methylenchlorids bleibt ein schwarzbrauner, öliges Rückstand, aus dem bei $70 - 72^\circ/11$ mm das Inden II destilliert wurde.

Ausbeute: 760 mg = 65,5 % d.Th.

Analyse: C_9H_8 (116,15)

ber.: C 93.06 H 6.94 gef.: C 93.54 H 7.27

UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 250 \text{ m}\mu$

NMR-Spektrum: $-\underline{CH}_2-$ 6.76 τ (Triplet); $H_a-\dot{C}=$ 3.2 τ (Multiplett); $H_b-\text{CH}=$ 3.65 τ (Multiplett); Phenylprotonen zentriert bei 2.75 τ (Multiplett)

b) 10,2 g (40 mMol) α - $\frac{1}{2}$ -Äthyl-benzoyl-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat 1 werden unter Stickstoffschutz in absoluten Äthylalkohol suspendiert und hierbei N ml 0,1-lithiumäthylaldehyd zugegeben. Die gelbe Farbe des Ylids verschwindet schon nach kurzer Zeit. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels an Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur wird der Rückstand mit Petroläther digeriert und das Lösungsmittel abgezogen. Bei $70 - 72^\circ$, 12 mm destilliert das Inden II über. Das Produkt ist mit dem in Versuch 6.2.3. dargestellten Inden auf Grund IR- und UV-spektroskopischer Untersuchungen identisch.

Ausbeute: 340 mg = 34,1 % d.Th. Inden
 4,0 g = 70,4 % d.Th. $(C_{10}H_{10})_2O$
 3,3 g = 90,3 % d.Th. Id_{2O}

c) 5,1 g (20 mMol) α - $\frac{1}{2}$ -Äthyl-benzoyl-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat 1 werden mit 0,28 g (40 mMol) Natrium nach der Natriumamid-Methode in das Dis-ylid überführt. Die rote Farbe des Ylids verschwindet nach wenigen Minuten. Nach dem Abdampfen des Ammoniak arbeitet man, wie in vorangehenden Versuch beschrieben wurde, das Reaktionsprodukt auf und kann so das Inden II als farblose Flüssigkeit destillieren.

Ausbeute: 440 mg = 70,7 % d.Th.

6.2. Arenaphylen-Ringschluss

6.2.1. 1,8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid

7,84 g (20 mMol) 1,8-Di-(dimethyl)-naphthalin⁸⁷⁾ und 13,8 g (40 mMol) Triphenylphosphin werden in 50 ml frisch

⁸⁷⁾ E.T. Bergmann und J. Smuckstein, J. Amer. chem. Soc. 70, 2760 (1948)

destilliertem Dimethylformamid gelöst und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit fällt das Salz aus. Die Temperatur wird noch zwei Stunden auf 100° gehalten. Nach dem Erkalten wäscht man mit Benzol das abgesaugte Salz nach, extrahiert dieses im Soxhletapparat 2 Stunden mit Benzol und trocknet es bei 160° über P_2O_5 im Hochvakuum.

Ansichte: 20,7 g = 77 % d.Th.

Fp.: $311 - 313^{\circ}$ (Zers.)

Analyse: $C_{48}H_{40}Br_2P_2$ (838,58)

ber.: C 68.72 H 4.80

gef.: C 68.28 H 5.05

6.2.2. 1,8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphonium-meta-periodat LI

10,8 g (50 mmol) in Wasser gelöstes 1,8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid werden langsam zu einer wässrigen Lösung von 10,8 g (50 mmol) $NaJO_4$ in destilliertem Wasser unter Rühren zusetropft. Das ausgefallene, rotlich gefärbte Periodatsalz LI wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 am Hochvakuum bei maximal 70° zwei Tage retrocknet.

Ansichte: 13 g = 79,5 % d.Th.

Zersetzungspunkt: 161°

$C_{48}H_{40}P_2J_2O_8$ (1060,57)

6.2.3. Acenaphthylen IV

a) Zur Darstellung des Bis-ylids aus 12,57 g (15 mmol) 1,8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid reagiert man 6,7 g (30 mmol) Natriumhydrid und

100 ml absolutes Dimethylsulfoxid. Die blutrote Lösung wird fünf Stunden bei einer Temperatur von 60 - 70° oxidiert. Nach dem Erkalten versetzt man die dunkelbraune Lösung mit viel Wasser, wobei ein gelbes Addukt ausfällt, bestehend aus Triphenylphosphinoxid und Acenaphthylen. Die abfiltrierten Kristalle werden mit Petroläther digeriert. Es bleiben 6,8 g = 81,5 % d.Th. Triphenylphosphinoxid zurück. Die Petrolätherlösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die gelben Kristalle bei 70 - 80°/0.1 mm sublimiert.

Ausbeute: 1,2 g = 52,6 % d.Th. Fp.: 89 - 90°
(Fp.Lit.: 89 - 91°) 41)

Analyse: C₁₂H₈ (152,18)

ber.: C 94.70 H 5.30 gef.: C 93.96 H 5.48

Das Acenaphthylen wurde durch sein Addukt an 2,4-Dinitro-benzol-sulphenylchlorid charakterisiert.

Fp.: 187 - 188° (Zers.) (Fp.Lit.: 187 - 189°) 18)

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 230 m μ ; 235 m μ ; 325 m μ und 342 m μ

NMR-Spektrum:  2.95 τ (Singulett); phenylische Protonen zwischen 2.15 τ - 2.65 τ (Multipllett)

- b) Tropft man zu einer Suspension von 5,3 g (5 mMol) Perjodatsalz LI in 50 ml absolutem Äthanol die äquivalente Menge Lithiumäthylat in Äthylalkohol, so färbt sich die Suspension an der Eintropfstelle rot.

Die sich schnell entfärbende Reaktionslösung wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in wenig Benzol auf, gibt ihn auf eine Al_2O_3 -Säule, Akt. II (neutral), und eluiert mittels Benzol das Acenaphthylen IV in Form gelber Kristalle vom Fp. 89° .

Lit.Fp.: $89 - 91^\circ$ ⁴¹⁾

Mischfp.: 89°

Ausbeute: 560 mg = 75,0 % d.Th.

Eluiert man die Säule mittels Methanol, so kann man in 90 %-iger Ausbeute (2,5 g) das Triphenylphosphin-oxid isolieren.

- c) Zur Umsetzung gelangen 10,6 g (10 mMol) Perjodatsalz LI mit 0,5 g (22 mMol) Natrium in 50 ml flüssigem Ammoniak. Die Reaktionszeit beträgt wenige Minuten. Während dieser Zeit entfärbt sich die rote Suspension. Die Endfarbe ist grau. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks und Digerieren des Reaktionsproduktes mit Petroläther kann man durch Säulenchromatographie das Acenaphthylen IV, wie im vorhergehenden Versuch beschrieben wurde, in einer Ausbeute von 85,5 % = 1,3 g isolieren. Die Identität von IV wurde an Hand des Mischschmelzpunktes und der vergleichenden IR-Spektroskopie nachgewiesen.

Fp.: 90°

Mischfp.: 90°

- d) Löst man 4,2 g (5 mMol) 1.8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid in 200 ml heißem Wasser und gießt dieses langsam zu einer heißen, wässrigen Lösung von 1,6 g (10 mMol) KMnO_4 in 100 ml

Wasser, so fällt augenblicklich MnO_2 , Acenaphthylen IV und Triphenylphosphinoxid aus. Wird diese Mischung vom Wasser abzentrifugiert und der feste Rückstand mit wenig Benzol digeriert, so resultieren nach der Säulenchromatographie (Al_2O_3 (neutral)/Akt. II) mit Benzol und Abziehen des Lösungsmittels als erste Fraktion gelbe Kristalle, die sich als Acenaphthylen IV erweisen.

Ausbeute: 150 mg = 20,0 % d.Th.

- e) Wird der vorangegangene Versuch bei 0° mit den adäquaten Mengen Phosphoniumsalz und KMnO_4 durchgeführt, so fällt zunächst das rosa gefärbte Bis-triphenylphosphonium-permanganat aus, das sich nach wenigen Minuten infolge Braunsteinabscheidung verfärbt. Suspendiert man das MnO_2 in Benzol, filtriert ab und chromatographiert nach dem Einengen des Lösungsmittels auf einer Säule mit Al_2O_3 (neutral)/Akt. II, so resultiert in einer Ausbeute von 30 mg = 4 % d.Th. das Acenaphthylen IV.

6.3. 1.2-Dihydropyacylen-Ringschluß

6.3.1. 5.6-Di-(methyl)-acenaphthen-bis-triphenylphosphoniumbromid

6,8 g (20 mMol) 5.6-Di-(bromomethyl)-acenaphthen v ²⁰⁾ und 11,5 g (44 mMol) Triphenylphosphin löst man unter Stickstoffschutz in 90 ml frisch destilliertem Dimethylformamid. In einer exothermen Reaktion fällt das Bisphosphoniumsalz aus, das noch zwei Stunden auf 100° erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird das abgesaugte Salz bei $75^\circ/0.01$ mm über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 15,5 g = 89,1 % d.Th. Fp.: 270 - 272°

Analyse: $C_{50}H_{42}Br_2P_2$ (864,62)

ber.: C 69.45 H 4.89

gef.: C 68.65 H 5.25

6.3.2. 5.6-Di-(methyl)-acenaphthen-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LII

Löst man 6,5 g (7,5 mMol) 5.6-Di-(methyl)-acenaphthen-bis-triphenylphosphoniumbromid in wenig kaltem Wasser und tropft dieses zu einer wässrigen Lösung von 3,2 g (15 mMol) Natrium-meta-perjodat, so fällt das Bis-phosphonium-meta-perjodat LII aus.

Ausbeute: 8,96 g = 88,9 % d.Th. Zersetzungspunkt: 150-151°

$C_{50}H_{42}P_2J_2O_8$ (10086,61)

6.3.3. 1.2-Dihydropyracylen IX

a) Nach der Dimethylsulfoxid-Methode wird eine Suspension von 10 mMol des Bis-ylids VIII in absolutem Dimethylsulfoxid hergestellt (8,6 g Salz und 0,48 g Natriumhydrid). Diese dunkelrote Ylidsuspension wird bei 50 - 60° der Autoxidation unterworfen. Nach drei Stunden resultiert eine dunkelbraune, klare Lösung. Sauerstoffaufnahme: 100 % d.Th.. Unter Stickstoffschutz setzt man eiskaltes Wasser hinzu, saugt den Niederschlag ab und sublimiert bei 80°/0.3 mm. Das 1.2-Dihydropyracylen IX kristallisiert aus Aceton/Wasser in gelben Kristallen aus.

Ausbeute: 630 mg = 35,4 % d.Th. Fp.: 153 - 154°
(Fp.Lit.: 155 - 156°) ²²⁾

Analyse: $C_{14}H_{10}$ (178,22)

ber.: C 94.34 H 5.66

gef.: C 93.88 H 5.70

IR-Spektrum: C = C Deformationsschwingung 1620 cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 240\text{ m}\mu$; $320\text{ m}\mu$; $342\text{ m}\mu$ und $357\text{ m}\mu$.

NMR-Spektrum:  6.65 τ (Singulett);  2.95 τ (Singulett); Protonen des Naphthalinkernes bei 2.35 τ und 2.75 τ (Dubletts)

- b) Zu einer Suspension von 3,33 g (3,3 mMol) Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodatsalz LII in absolutem Äthanol läßt man unter Rühren langsam 6 mMol Lithiumäthylat in Äthanol zutropfen. Die Lösung färbt sich von gelb nach grünbraun. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen $LiJO_3$ (1,1 g) wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig Xylol gelöst und an einer Säule mit Hilfe von Al_2O_3 (basisch)/Akt. II und Xylol chromatographiert. Die erste Fraktion liefert das 1.2-Dihydripyracen IX in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 490 mg = 83,1 % d.Th. Fp.: $154 - 155^\circ$
(Fp.Lit.: $155 - 156^\circ$) ²²⁾

- c) Die Umsetzung von 3,33 g (3,3 mMol) Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodatsalz LII mit 0,16 g Na (7 mMol) in 50 ml flüssigem Ammoniak führt zum gelbgrünen Ylid VIII. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks gibt man 100 ml Xylol hinzu, filtriert ab und engt das Filtrat ein. An einer Aluminiumoxidsäule kann, wie im vorangegangenen Versuch beschrieben wurde, das 1.2-Dihydripyracen IX leicht vom Triphenylphos-

phinoxid (98 % d.Th.) abgetrennt werden.

Ausbeute: 520 mg = 88,5 % d.Th. Fp.: 155°

6.4. Pyracilen-Ringschluß

6.4.1. 5.6-Di-(methyl)-acenaphthylen-bis-triphenylphosphoniumchlorid

4,98 g (20 mMol) 5.6-Di-(chloromethyl)-acenaphthylen XIII und 12,54 g (48 mMol) Triphenylphosphin werden in 85 ml absolutem Dimethylformamid gelöst und unter Stickstoffschutz 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach einstündigem Erhitzen auf 100° fällt das Phosphoniumsalz aus. Die entstandenen gelben Kristalle werden abgesaugt und über P₂O₅ bei 90° am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,2 g = 46,5 % d.Th. Fp.: 300° (Zersetzung)

C₅₀H₄₀P₂Cl₂ (773,68)

6.4.2. Versuche zur Darstellung von Pyracilen X

Aus 7,7 g (10 mMol) 5.6-Di-(methyl)-acenaphthylen-bis-triphenylphosphoniumchlorid entsteht nach der Dimethylsulfoxid-Methode das violette Bis-ylid XIV. Nach der Oxidation mit molekularem Sauerstoff (Aufnahme 100 %) wird die dunkelbraune Lösung mit Wasser versetzt, vom Niederschlag abfiltriert, und dieser mit heißem Äthanol digeriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand mit wenig Xylol auf und chromatographiert an einer Aluminiumoxidsäule (Akt. II/basisch). Es konnten nur 4,5 g = 80,9 % d.Th. Triphenylphosphinoxid isoliert werden.

6.5. 3,6-Diacetyl-acenaphthen VI ²¹⁾

Unter Rühren fügt man zu 154 g (1,17 Mol) AlCl_3 in 10 g-Portionen zu einer wässrigen Lösung von 77 g (0,5 Mol) Acenaphthen und 117 g (1,5 Mol) Acetylchlorid in 600 ml absolutem Schwefelkohlenstoff. Nach sechsständiger Reaktionszeit kühlt man auf 0° ab und gibt Eis/10 %-iger HCl zu. Das teerige Produkt wird mit Äthanol extrahiert, Aktivkohle zugesetzt, gerückflußt und durch Vakuumdestillation vom Lösungsmittel befreit. Die Substanz VI kristallisiert man zweimal aus Dioxan um.

Ausbeute: 70 g = 59 % d.Th.

Fp.: $196 - 197^\circ$
(Fp.Lit.: $195 - 196^\circ$) ⁵⁸⁾

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238,27)

ber.: C 80.64 H 5.93

gef.: C 80.54 H 5.92

NMR-Spektrum: $\text{CH}_3\text{-CO-}$ in 3. und 6. Stellung 7.3 τ und 7.38 τ (Singulets); Phenylprotonen 1.0 - 2.7 τ (vier Dubletts);  6.6 τ (Multiplett)

7. Polycyclische Sechsringe

7.1. Phenanthren-Ringschluß

7.1.1. 2,2'-Di-(methyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphoniumbromid

6,8 g (20 mMol) 2,2'-Di-(bromomethyl)-diphenyl ⁵⁹⁾ und 11,5 g (44 mMol) Triphenylphosphin werden in 25 ml frisch

58) K. Fleischer und P. Wolff, Chem. Ber. 53, 925 (1920)

59) D.M. Hall, M.S. Lesslie und E.E. Turner, J. chem. Soc. 711 (1950)

destilliertem Dimethylformamid gelöst. Anschließend wird eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Salz aus. Man saugt das Phosphoniumsalz ab, extrahiert es im Soxlethapparat vier Stunden mit Benzol und trocknet es über P_2O_5 im Hochvakuum bei 160° .

Ausbeute: 17 g = 98,3 % d.Th.

Fp.: $305 - 307^\circ$
(Fp.Lit.: $289 - 291^\circ$) 60)

Analyse: $C_{50}H_{42}Br_2P_2$ (864,62)

ber.: C 69.42 H 4.90

gef.: C 69.31 H 5.01

7.1.2. 2,2'-Di-(methyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LIII

Zu einer wässrigen Lösung von 3,2 g (15 mMol) Natrium-meta-perjodat tropft man unter Rühren eine wässrige Lösung von 4,32 g (5 mMol) 2,2'-Di-(methyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphoniumbromid, wobei das Bis-phosphonium-meta-perjodatsalz LIII sofort ausfällt. Nach dem Absaugen und Trocknen resultieren schwach gelb gefärbte Kristalle.

Ausbeute: 5 g = 92 % d.Th.

Zersetzungspunkt: 158°

$C_{50}H_{42}P_2J_2O_8$ (1086,61)

7.1.3. Phenanthren XVI

a) 6,5 g (7,5 mMol) 2,2'-Di-(methyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphoniumbromid werden in das Bis-alkylen XV nach der Natriumamid-Methode überführt und dieses mit

60) O. Kratzer, Dissertation T.H. München 1963

50 ml absolutem Benzol versetzt. Die rote Ylidlösung wird nicht filtriert, da das Ylid nur zu einem geringen Teil in Benzol löslich ist. Dauer der Autoxidation: drei Stunden. Endfarbe: gelbbraun. Die Sauerstoffaufnahme beträgt 100 % d.Th. Nach dem Abkühlen wird vom Natriumbromid abfiltriert, und das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand digeriert man mit 200 ml Petroläther, wobei sich 3,5 g = 83,9 % d.Th. Triphenylphosphinoxid abscheiden, das aus Cyclohexan umkristallisiert wird.

Fp.: 156°

Mischfp.: 156°

Vom Filtrat wird der Petroläther abdestilliert und der Rückstand bei 100°/0.1 mm sublimiert.

Ausbeute: 980 mg = 74,1 % d.Th.

Fp.: 97 - 98°

Mischfp.: 97°

- b) 3,0 g (3,5 mMol) 2.2'-Di-(methyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphoniumbromid werden nach der NaNH_2 -Methode in das Bis-alkylen XV überführt und dieses mit 100 ml absolutem Dimethylformamid versetzt. Die rötlichbraune Lösung wird vier Stunden bei einer Temperatur von 80° der Autoxidation unterworfen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther digeriert. Man zieht den Petroläther ab und sublimiert das Phenanthren bei 90°/0.05 mm.

Ausbeute: 390 mg = 62,3 % d.Th.

Fp.: 97 - 98°

(Fp.Lit.: 97 - 98°) 61)

UV-Spektrum: λ_{max} = 250 m μ ; 275 m μ ; 282 m μ und
295 m μ (n-Heptan)

NMR-Spektrum: C-H in 9- und 10-Stellung bei 1.15 τ
(Multipllett); alle übrigen Protonen
bei 2.4 τ (Multipllett)

61) A.C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. 167, 138 (1873)

c) Tropfen zu einer Suspension von 5,43 g (5 mMol) Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LVIII bei Raumtemperatur 10 ml einer 1n-Lithiumäthylatlösung, so färbt sich diese aufgrund des gebildeten Bis-ylids gelb. Nach wenigen Minuten hat sich die Reaktionslösung entfärbt und es scheidet sich das LiJO_3 als farbloser, voluminöser Niederschlag ab. Man saugt das Lithiumjodat ab und chromatographiert mit Hilfe von Benzol an einer Aluminiumoxidsäule (Akt. II/neutral) das Phenanthren XVI in einer Ausbeute von 31,4 % d.Th. = 280 mg vom Triphenylphosphinoxid ab. Letzteres wird mit Methanol aus der Säule eluiert. Ausbeute: 1,5 g = 53,9 % d.Th.

d) 5,43 g (5 mMol) LVIII liefern nach der Natriumamid-Methode (0,23 g Na = 10 mMol) ein orange-rotes Ylid, das sich langsam entfärbt, während das überschüssige Ammoniak abdampft. Digeriert man den Rückstand mit Petroläther, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und chromatographiert wie im Versuch 7.1.3. c) beschrieben an einer Al_2O_3 -Säule, so resultieren 630 mg = 70,5 % Phenanthren XVI und 72 % Triphenylphosphinoxid.

Das Phenanthren aus den vorangegangenen Versuchen erweist sich mit einem auf anderem Wege dargestellten als identisch. Dies konnte mit Hilfe der IR- und UV-Spektroskopie bewiesen werden. Die Mischschmelzpunkte zeigen keine Depression.

7.2. 3.4.5.6-Dibenzphenanthren-Ringschluß

7.2.1. 2.2'-Di-(methyl)- $\alpha\alpha'$ -dinaphthyl-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LVIII

Unter Rühren tropft man 3,19 g (3,3 mMol) 2.2'-Di-(methyl)- $\alpha\alpha'$ -dinaphthyl-bis-triphenylphosphoniumbromid LVII, das in 100 ml Wasser gelöst wurde, zu 2,14 g

(10 mMol) NaJO_4 in 100 ml Wasser. Das sofort ausfallende, farblose Bis-phosphonium-meta-perjodat LVIII wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser und einmal mit Äther gewaschen und im Hochvakuum bei maximal 60° über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 3,5 g = 90 % d.Th. Zersetzungspunkt: 174°

$\text{C}_{58}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{J}_2\text{O}_8$ (1186,72)

7.2.2. 3.4.5.6-Dibenzphenanthren LVI

Eine Lösung von 3,9 g (3,3 mMol) des gut getrockneten Salzes LVIII in 50 ml Äthanol färbt sich während des Zutropfens einer alkoholischen Lösung von 50 mg Lithium sofort gelb. Diese Farbe verschwindet nach kurzer Zeit wieder und es scheiden sich Lithiumjodat als voluminöser, farbloser Niederschlag zusammen mit 3.4.5.6-Dibenzphenanthren LVI ab. Digeriert man den Rückstand mit heißem Äthanol und engt die Lösung ein, so kristallisiert das LVI in farblosen Nadeln aus.

Ausbeute: 780 mg = 85,0 % d.Th.

Fp.: $176 - 177^\circ$
(Fp.Lit.: $176 - 177^\circ$) 38)

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ (278,33)

ber.: C 94.93 H 5.07

gef.: C 95.14 H 5.36

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 231 \text{ m}\mu; 266 \text{ m}\mu; 328 \text{ m}\mu$ (in n-Heptan)

NMR-Spektrum: sämtliche Protonen: 1.4 τ - 3.0 τ
(Multiplett)

7.3. 1.2-Dihydronaphthalin-Ringschluß

7.3.1. o-[3-Propyl-benzyl]-bis-triphenylphosphonium- bromid LX

- a) 5,84 g (20 mMol) o-3-Brompropyl-benzylbromid ⁶²⁾ und 13,1 g (50 mMol) Triphenylphosphin werden zusammen mit 30 ml absolutem, über CaH_2 getrockneten Dimethylformamid drei Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Zusatz von wenig Äther fällt das Phosphoniumsalz LX aus. Das Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Essigester umgefällt und über P_2O_5 bei 100° und 0.1 mm getrocknet.

Ausbeute: 15,4 g = 94,3 % d.Th. Fp.: $286 - 289^\circ$

Analyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{P}_2$ (816,58)

ber.: C 67.64 H 5.18 gef.: C 66.74 H 5.54

- b) Erhitzt man 6,67 g (45 mMol) Homoisochroman LIX mit 30,89 g (90 mMol) Triphenylphosphinhydrobromid, so erstarrt nach einer Stunde die Schmelze. Nach einstündigem Erhitzen wird das Reaktionsprodukt abgekühlt, mit Äther digeriert und das entstandene o-[3-Propyl-benzyl]-triphenylphosphoniumbromid aus Methylenchlorid/Essigester umgefällt.

Ausbeute: 30,5 g = 83,1 % d.Th. Fp.: $289 - 292^\circ$

62) A. Rieche und H. Gross, Chem. Ber. 95, 91 (1962)

7.3.2. o-[3-Propyl-benzyl]-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LXI

Durch Zutropfen einer wässrigen Lösung von 24,5 g (30 mMol) o-[3-Propyl-benzyl]-bis-triphenylphosphoniumbromid LX zu einer wässrigen Lösung von 14,1 g (66 mMol) NaJO_4 fällt das in Wasser schwer lösliche Bis-phosphonium-meta-perjodat LXI aus. Nach dem Absaugen wird das leicht gelb gefärbte Salz zwei Tage über $\text{P}_2\text{O}_5/0.1$ mm getrocknet.

Ausbeute: 28 g = 89,9 % d.Th. Zersetzungspunkt: 164°

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{J}_2\text{O}_8$ (1038,57)

7.3.3. 1.2-Dihydronaphthalin VXIII

a) Die zur Umsetzung benötigten 8,16 g (10 mMol) o-[3-Propyl-benzyl]-bis-triphenylphosphoniumbromid werden mit 0,5 g (22 mMol) Natrium in 100 ml flüssigem Ammoniak durch das gebildete Natriumamid in das Bis-ylid XVII überführt. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks gibt man 100 ml absolutes Benzol zu. Da sich das dunkelrote Ylid nicht vollständig löst, wird in Suspension autoxydiert. Nach zweistündiger Sauerstoffaufnahme bei $50 - 60^\circ$ wird das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige, gelbbraune Rückstand destilliert.

Ausbeute: 600 mg = 46,1 % d.Th. Sdp.: $85 - 86^\circ/12$ mm
(Sdp.Lit.: $91^\circ/15$ mm) ⁶³⁾

63) F. Strauss und L. Lermel, Chem. Ber. 46, 232 (1913)

Die Reinheit des 1.2-Dihydronaphthalins XVIII wurde gaschromatographisch nachgewiesen.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 261 \text{ m}\mu$ (n-Heptan)

NMR-Spektrum: Phenylprotonen zentriert bei 2.9 τ
(Multiplett); $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{H}_2$ bei 3.45 τ und
3.5 τ (Triplett); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bei 7.3 τ
(Multiplett); $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ bei 7.7 τ
(Multiplett)

- b) Nach dem Zugeben von 20,76 g (20 mMol) Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LXI zu 1 g (44 mMol) Na in 100 ml flüssigem Ammoniak färbt sich die Suspension durch das entstandene Bis-ylid XVII orange. In wenigen Minuten schlägt die Farbe nach gelb um. Ist das restliche Ammoniak verdampft, digeriert man mit Petroläther, zieht das Lösungsmittel vorsichtig ab und erhält, nach vorhergehender Kugelrohrdestillation, durch erneute Destillation das 1.2-Dihydronaphthalin XVIII als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp.: 87 - 88°/13 mm

Ausbeute: 2,1 g = 80,7 % d.Th.

Die Identität der Verbindung XVIII wurde durch IR- und UV-Messungen bestätigt. Die Werte stimmen mit denen des in Versuch 7.3.3. a) dargestellten überein.

8. Polycyclische Siebenringe

8.1. 2.3.6.7-Dibenzsuberen-Ringschluß

8.1.1. 2.2'-Di-(methyl)-diphenylmethan-bis-triphenyl-phosphoniumbromid

7,08 g (20 mMol) 2.2'-Di-(bromomethyl)-diphenylmethan und 11,54 g (44 mMol) Triphenylphosphin werden in 40 ml absolutem Dimethylformamid gelöst. Nach wenigen Minuten setzt schon bei Raumtemperatur die Reaktion unter starker Erwärmung und Abscheidung des Phosphoniumsalzes ein. Es wird noch eine Stunde auf $170-180^{\circ}$ erhitzt, abgekühlt, der Kristallbrei mit Benzol durchgerührt, abgesaugt und mit Benzol im Soxlethapparat zwölf Stunden extrahiert. Vor der Umsetzung trocknet man bei 160° über P_2O_5 im Hochvakuum.

Ausbeute: 17 g = 97,3 % d.Th. Fp.: $288-289^{\circ}$ (Zers.)

Analyse: $C_{51}H_{44}Br_2P_2$ (878,69)

ber.: C 69.71 H 5.05 gef.: C 69.10 H 5.14

8.1.2. 2.2'-Di-(methyl)-diphenylmethan-bis-triphenyl-phosphonium-meta-perjodat LIX

4,4 g (5 mMol) des in Versuch 8.1.1. dargestellten Phosphoniumsalzes löst man in destilliertem Wasser auf und gibt dieses unter Rühren zu einer wässrigen Lösung von 2,5 g (12 mMol) $NaJO_4$. Das ausgefallene Salz wird mehrmals mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum über P_2O_5 bei maximal 60° getrocknet.

Ausbeute: 5,0 g = 90,9 % d.Th. Zersetzungspunkt: 156°

$C_{51}H_{44}P_2J_2O_8$ (1100,68)

8.1.3. 2.3.6.7-Dibenzsuberen XXV

a) 8,8 g (10 mMol) 2.2'-Di-(methyl)-diphenylmethan-bis-triphenylphosphoniumbromid werden nach der Natriumamid-Methode in das Bis-alkylen XXIV überführt und dieses mit 100 ml absolutem Benzol versetzt. Die nicht filtrierte, rote Ylidlösung wird zwei Stunden bei einer Temperatur von 70 -80° der Autoxidation unterworfen, wobei sich die Suspension gelbbraun färbt. Sauerstoffaufnahme: 90 % d.Th.

Nun wird vom Natriumbromid abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Den Rückstand digeriert man mit 200 ml Petroläther, wobei sich 3,6 g = 64,5 % d.Th. Triphenylphosphinoxid abscheiden. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers werden die farblosen Kristalle bei 0.1 mm sublimiert. Bei einer Temperatur von 30 -40° sublimieren 180 mg = 9,1 % d.Th. 2.2'-Di-(methyl)-diphenylmethan.

Analyse: $C_{15}H_{16}$ (196,28) Fp.: 23 - 24°

ber.: C 91.78 H 8.22 gef.: C 92.08 H 8.11

Bei 70 - 80°/0.1 mm sublimieren farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt haben.

Ausbeute: 965 mg = 50,3 % d.Th.

Fp.: 132 - 133° (Fp.Lit.: 131° bzw. 133°) 27)64)

Analyse: C₁₅H₁₂ (192,25)

ber.: C 93.71 H 6.29 gef.: C 94.10 H 6.48

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 226 m μ und 282 m μ (n-Heptan)

NMR-Spektrum -CH₂- bei 6.3 τ (Singulett); -CH=CH-
2.95 τ (Singulett) und phenylische
Protonen 2.7 τ (Singulett)

- b) 6,6 g (7,5 mMol) 2.2'-Di-(methyl)-diphenylmethan-bis-triphenylphosphoniumbromid werden nach der Dimethylsulfoxid-Methode in das Bis-alkylen überführt, und zwar verwendet man 0,75 g NaH und 50 ml absolutes Dimethylsulfoxid. Das Ylid löst sich vollständig mit dunkelroter Farbe. Nach zweistündiger Autoxidation bei 60 - 70° ist die Lösung dunkelbraun gefärbt. Versetzt man das Reaktionsgemisch mit viel Wasser, so fallen nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus: ein Gemisch aus Triphenylphosphinoxid und 2.3.6.7-Dibenzsuberen XXV. Nach dem Digerieren mit Petroläther bleiben 2,4 g = 59 % d.Th. Triphenylphosphinoxid zurück. Man zieht den Petroläther ab und sublimiert das erhaltene Produkt bei 90°/0.2 mm. Das 2.3.6.7-Dibenzsuberen XXV hat den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt. 27) 64)

Ausbeute: 650 mg = 45,1 % d.Th. Fp.: 132 - 133°

64) M. Avram, J.G. Dinulescu, D. Dinu und C.D. Neni-
tzescu, Tetrahedron Letters, No. 2, 309 (1963)

- c) 4,95 g (4,5 mMol) 2.2'-Di-(methyl)-diphenylmethan-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LIX werden unter Stickstoffschutz in absolutem Äthanol suspendiert und dazu unter Rühren die äquivalente Menge Lithiumäthylatlösung zugetropft. Nach kurzer Zeit ist das Salz gelöst, ein gelbes Ylid entstanden und gleichzeitig Lithiumjodat ausgefallen, während sich die Reaktionslösung wieder entfärbt. Filtriert man vom LiJO_3 ab, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an einer Al_2O_3 -Säule (Akt. II/neutral) mit Benzol als Laufmittel, so resultiert das Dibenzsuberen XXV in farblosen Kristallen vom Fp. 132°

Ausbeute: 650 mg = 75,1 % d.Th.

8.2. 2.3.6.7-Dibenzoxepin-Ringschluß

8.2.1. 2.2'-Di-(methyl)-diphenyläther-bis-triphenylphosphoniumbromid

7,1 g (20 mMol) 2.2'-Di-(bromomethyl)-diphenyläther werden mit 15,7 g (60 mMol) Triphenylphosphin in 50 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit setzt die Reaktion unter starker Erwärmung und Abscheidung des Phosphoniumsalzes ein. Es wird noch zwei Stunden auf $170 - 180^\circ$ erhitzt, abgekühlt, der Kristallbrei abgesaugt, zwölf Stunden mit Benzol Soxhletiert und bei 150° am Hochvakuum 24 Stunden über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 17 g = 96,0 % d.Th. Fp.: $284 - 286^\circ$

Analyse: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{P}_2\text{O}$ (880,67)

ber.: C 68.19. H 4.80 gef.: C 67.69 H 5.03

8.2.2. 2,2'-Di-(methyl)-diphenyläther-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LXIII

3,2 g (15 mMol) Natrium-meta-perjodat werden in möglichst wenig Wasser gelöst. Dazu gibt man langsam eine Lösung von 4,4 g (5 mMol) 2,2'-Di-(methyl)-diphenyläther-bis-triphenylphosphoniumbromid in wenig Wasser, wobei das Bis-perjodatsalz LXIII ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und mehrmaligem Waschen mit Wasser wird das Salz 24 Stunden im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 5,1 g = 92,5 % d.Th. Zersetzungspunkt: 158°

$C_{50}H_{42}P_2J_2O_9$ (1102,66)

8.2.3. 2,3,6,7-Dibenzoxepin XXVII

a) 4,4 g (5 mMol) 2,2'-Di-(methyl)-diphenyläther-bis-triphenylphosphoniumbromid werden nach der Natriumamid-Methode mittels 0,25 g (22 mMol) Natrium in das Bis-ylid XXVI überführt. Das XXVI löst sich in 50 ml Benzol mit roter Farbe. Nach der Autoxidation, die bei Raumtemperatur durchgeführt wird und drei Stunden dauert, ist die benzolische Lösung farblos. Zieht man das Lösungsmittel ab und digeriert den Rückstand mit Petroläther, so bleiben 2,0 g = 71,9 % d.Th. Triphenylphosphinoxid zurück. Dampft man den Petroläther ab und befreit den Rückstand durch Destillation vom Öl, so erweist sich dieses als 2,2'-Dimethyldiphenyläther.

Ausbeute: 100 mg = 10,1 % d.Th. Kp.: $92-93^{\circ}/0.8$ mm
(Kp.Lit.: $274 - 276^{\circ}/760$ mm ⁶⁵⁾

65) A. Gladstone und Tribe, J. Amer. chem. Soc. 42, 27

Analyse: $C_{14}H_{14}O$ (198,25)

ber.: C 84.81 H 7.12 gef.: C 84.82 H 7.83

Molekulargewicht: ber.: 198.25 gef.: 194.30

Der verbliebene Rückstand sublimiert bei $70 - 80^{\circ}/0.2$ mm.
Kristallisiert man das Sublimat einmal aus Aceton/Wasser um, so erscheint das 2.3.6.7-Dibenzoxepin XXVII in farblosen Blättchen.

Ausbeute: 520 mg = 53,4 % d.Th. Fp.: $109 - 110^{\circ}$
(Fp.Lit.: 110°) 66)

Analyse: $C_{14}H_{10}O$ (194,22)

ber.: C 86.57 H 5.19 gef.: C 86.64 H 5.57

Molekulargewicht: ber.: 194.22 gef.: 195.60

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 285 \text{ m}\mu$ und $246 \text{ m}\mu$ (n-Heptan)

NMR-Spektrum: Protonen des heterocyclischen Siebenringes bei 3.54 τ (Singulett) und phenylische Protonen zwischen 2.65 τ und 3.05 τ (Multiplett)

- b) Nach der Dimethylsulfoxid-Methode werden 4,4 g (5 mmol) 2,2'-Di-(methyl)-diphenyläther-bis-triphenylphosphoniumbromid in das Bis-triphenylphosphinalkylen überführt, das sich in Dimethylsulfoxid mit roter Farbe vollständig löst. Dauer der Autoxidation: zwei Stunden bei einer Temperatur von $70 - 75^{\circ}$. Die gelbbraune

66) R.H.F. Manske und A.E. Ledingham, J. Amer. chem. Soc. 72, 4797 (1950)

und klare Lösung wird mit viel Wasser versetzt, wobei 2.3.6.7-Dibenzoxepin XXVII und Triphenylphosphinoxid ausfallen. Digeriert man das Gemisch mit Petroläther, so bleibt das Triphenylphosphinoxid in einer Ausbeute von 1,97 g = 71 % d.Th. zurück. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wird das Dibenzoxepin auf dem Wasserbad im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 440 mg = 45,2 % d.Th. Fp.: 109 - 110°
Mischfp.: 109°

- c) Zu einer Suspension von 5,1 g (4,63 mMol) LXIII in 50 ml absolutem Äthanol läßt man die äquivalente Menge Lithiumäthylat bei Raumtemperatur zutropfen. Nach wenigen Minuten ist die Ylidfarbe vollständig verschwunden. Das entstandene Lithiumjodat wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand löst sich in wenig Benzol und wird an einer Al₂O₃-Säule (Akt. II/neutral) chromatographiert. Man erhält das 2.3.6.7-Dibenzoxepin in einer Ausbeute von 32,4 % = 360 mg als farblose Kristalle.

Fp.: 109° Mischfp.: 109°

9.1. Polycyclische Achtrine

9.1.1. Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien-Ringschluß

9.1.2. 2.2'-Di-(äthyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphoniumjodid

3,68 g (10 mMol) 2.2'-Di-(bromoäthyl)-diphenyl ⁶⁷⁾ werden mit 5,8 g (22 mMol) Triphenylphosphin in 40 ml

67) C.W. Muth und W. Sung, J. Amer. chem. Soc. 77, 3393 (1955)

frisch destilliertem Dimethylformamid gelöst und drei Stunden auf 130 - 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Phosphoniumsalz durch Zugabe von 100 ml Äther als Öl aus. Dieses Öl wird in Wasser gelöst und mit NaJ das 2,2'-Di-äthyl-diphenyl-bis-triphenylphosphoniumjodid ausgefällt.

Ausbeute: 7,9 g = 80 % d.Th.

Fp.: 276 - 278°

Analyse: $C_{52}H_{46}P_2J_2$ (986,66)

ber.: C 63.29 H 4.70

gef.: C 63.40 H 5.07

9.1.3. Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien XXXI

3,2 g (3,3 mMol) 2,2'-Di-(äthyl)-diphenyl-bis-triphenylphosphoniumjodid werden mit Hilfe von 0,16 g (6,6 mMol) NaH und 30 ml Dimethylsulfoxid in das Bis-triphenylphosphinalkylen XXXIV überführt. Dieses löst sich mit dunkelroter Farbe und wird eine Stunde bei Raumtemperatur oxidiert. Die gelbe Reaktionslösung wird mit viel Wasser versetzt, wobei das Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien XXXV mit Triphenylphosphinoxid vermischt, ausfällt. Man saugt ab und sublimiert die farblosen Kristalle bei 60 - 70°/0.1 mm. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser hat die Verbindung den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt. ³⁰⁾

Ausbeute: 290 mg = 43,1 % d.Th.

Fp.: 105 - 106°

Mischfp.: 105°

Die Identität der Verbindung wurde durch das IR-Spektrum mit einer Vergleichssubstanz bewiesen.

NMR-Spektrum: $-\text{CH}_2-\text{CH}=$ 7.1 τ (Multiplett); $-\text{CH}=\text{CH}-$ 4.15 τ (Multiplett); phenylische Protonen 2.75 τ (Singulett)

III. Polymere Verbindungen

10.1. o-Xylylen-bis-triphenylphosphoniumbromid XXXVI ³¹⁾

Eine Lösung von 33 g (0,125 Mol) o-Xylylendibromid und 71,3 g (0,275 Mol) Triphenylphosphin in 250 ml Dimethylformamid werden drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach 10 - 15 Minuten scheiden sich farblose Kristalle ab. Das entstandene Phosphoniumsalz wird nach dem Abkühlen abgesaugt, mehrmals mit Dimethylformamid und Äther gewaschen und über P_2O_5 bei 0.1 mm getrocknet.

Ausbeute: 88 g = 89,4 % d.Th.

Fp.: 330° (Zers.)
(Fp.Lit.: 340°) ³¹⁾

10.1.1. Polymere Verbindung aus XXXVI

Zu 15,76 g (20 mMol) in 200 ml absolutem Äthylalkohol gelösten XXXVI werden langsam 44 mMol Lithiumäthylatlösung zugetropft. Während sich die Lösung von gelb nach orang verfärbt, leitet man trockenen Sauerstoff hindurch, bis die Farbe wieder verschwindet. Nach einstündigem Erwärmen auf 40 - 50° und nachfolgendem Abkühlen wird die Lösung eingeeengt, wobei eine ockerfarbene, amorphe Substanz ausfällt. Diese wäscht man mehrmals mit Wasser und Alkohol und trocknet sie anschließend. Die Substanz XXXVIII zeigt keinen einheitlichen Schmelzpunkt, son-

dern nur einen Erweichungspunkt (230 - 270°).

Ausbeute: 985 mg = 48,3 % d.Th.

IR-Spektrum: C=C (trans)-Deformationsschwingung 960 cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 273\text{ m}\mu$ (Cyclohexan)

10.2.1. 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphoniumchlorid

Werden 18,1 g (0,1 Mol) 2.5-Bis-(chloromethyl)-thiophen XXXIX ³²⁾ mit 57,7 g (0,22 Mol) Triphenylphosphin in 200 ml absolutem Dimethylformamid unter Stickstoffschutz auf maximal 70 - 80° erhitzt, so fällt nach 30 Minuten das Phosphoniumsalz aus. Man erhitzt noch eine Stunde auf 80°, filtriert ab und kristallisiert das Salz aus Chloroform/Essigester um.

Ausbeute: 42,7 g = 65,2 % d.Th. Fp.: 291 - 294° (Zers.)

Analyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{S H}_2\text{O}$ (723,65)

ber.: C 69.71 H 5.03 gef.: C 69.66 H 5.07

10.2.2. 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LXIV

4,7 g (22 mMol) NaJO_4 werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Dazu läßt man eine Lösung von 7,24 g (10 mMol) 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphoniumchlorid bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren zutropfen. Sofort fällt das Bis-phosphonium-meta-perjodatsalz LXIV aus.

Ausbeute: 9,4 g = 92,1 % d.Th.

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{SJ}_2\text{O}_8$ (1016,54) Zersetzungspunkt: 148°

10.2.3. Polymere Verbindung XLI durch Oxidation von 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphonium-chlorid mit Sauerstoff

- a) 14,1 g (20 mMol) des Bis-phosphoniumsalzes werden nach der Dimethylsulfoxid-Methode in das dunkelrote Bis-ylid XL überführt und eine Stunde bei 60° der Autoxidation unterworfen. Die dunkelbraune Suspension filtriert man anschließend ab und wäscht den Rückstand mehrmals mit Äthanol. Es resultiert eine rotbraune, amorphe Substanz in einer Ausbeute von 1,05 g = 48,5 % d.Th. Die Verbindung XLI löst sich nur zu einem minimalen Teil in organischen Lösungsmitteln.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 458 \text{ m}\mu$ (Methylenchlorid)

- b) In einem Oxidationsgefäß werden nach der Natriumamid-Methode 14,1 g (20 mMol) 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphoniumchlorid in das dunkelrote Bis-ylid XL überführt. Da sich dieses in Benzol nicht löst, wird in Suspension autoxydiert. Nach zweistündiger Autoxidation bei 40 - 50° filtriert man vom rotbraunen Niederschlag ab. Der Rückstand wird nun mehrmals mit Wasser und Äthanol gewaschen und anschließend getrocknet.

Ausbeute: 1,15 g = 53,4 % d.Th.

10.2.4. Polymere Verbindung XLI aus LXIV

Suspendiert man 15,24 g (15 mMol) 2.5-Di-(methyl)-thiophen-bis-triphenylphosphonium-meta-perjodat LXIV in 50 ml absolutem Äthanol und läßt langsam bei Raumtemperatur

30 mMol einer Lithiumäthylatlösung zutropfen, so färbt sich die Suspension tiefrot. Nach einer Stunde filtriert man den dunkelbraunen Niederschlag ab und wäscht den Rückstand mehrmals mit Wasser und Äthanol. Die Verbindung XLI fällt in einer Ausbeute von 1,2 g = 75,2 % d.Th. an.

Analyse: $(C_6H_4S)_n$ (108,16)_n

ber.: C 66.66 H 3.73 gef.: C 66.45 H 5.15

UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 458 \text{ m}\mu$ (Methylenchlorid)

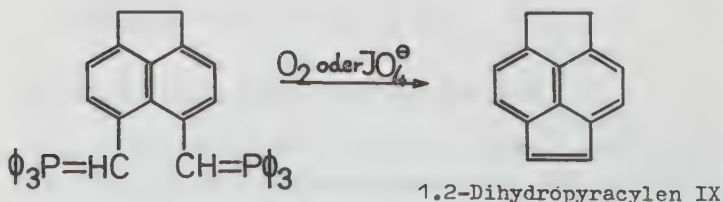
E. Zusammenfassung

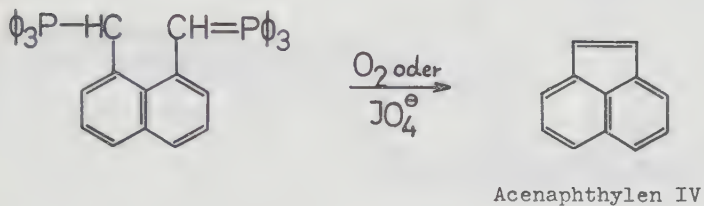
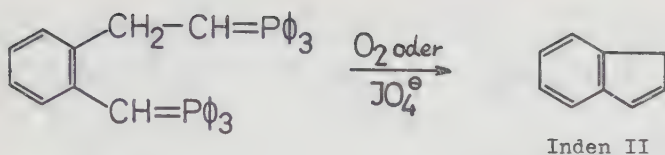
Setzt man geeignete Bis-(halogenomethyl)-verbindungen mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1 : 2 in einem polaren Lösungsmittel um, so entstehen die entsprechenden Bis-triphenylphosphoniumhalogenide. Diese lassen sich mit Basen in die Bis-triphenylphosphinalkylene überführen, die mit molekularem Sauerstoff unter Ringschluß zu polycyclischen Ringen und Triphenylphosphin-oxid reagieren.

Aus Bis-triphenylphosphoniumhalogeniden erhält man durch Umsetzung mit zwei Mol Alkali-meta-perjodat die entsprechenden Bis-triphenylphosphonium-meta-perjodate, die durch die Einwirkung von Basen ebenfalls Bis-triphenylphosphinalkylene bilden. Diese werden durch das noch vorhandene Perjodat oxidiert, wobei unter Ringschluß polycyclische Kohlenwasserstoffe und Triphenylphosphin-oxid entstehen.

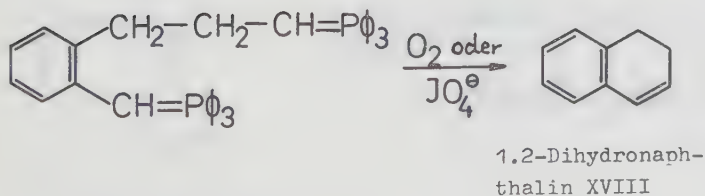
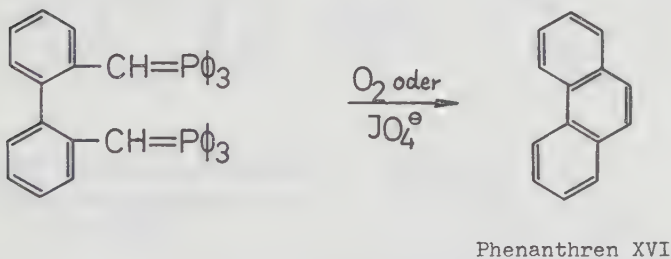
Mit Hilfe dieser Reaktionen kann man in einfacher Weise durch Variation der Ausgangsprodukte eine Vielzahl polycyclischer Olefine darstellen:

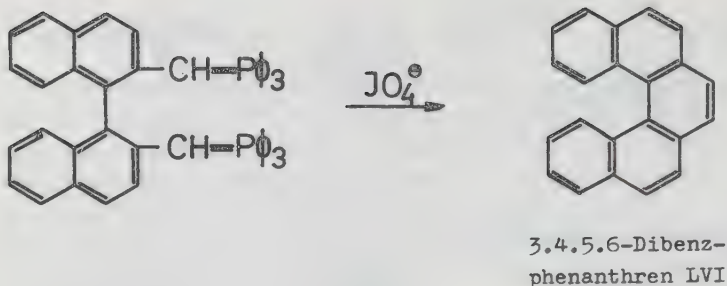
1) Polycyclische Fünfringe



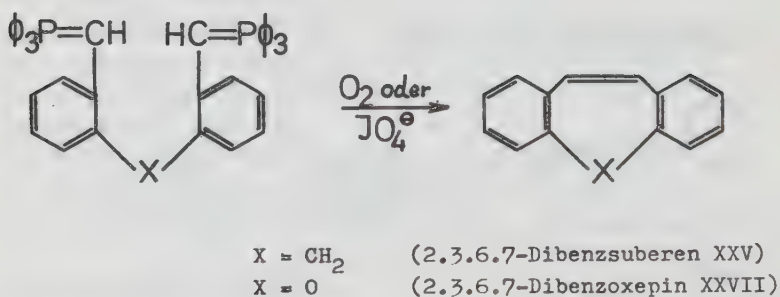


2) Polycyclische Sechsringe

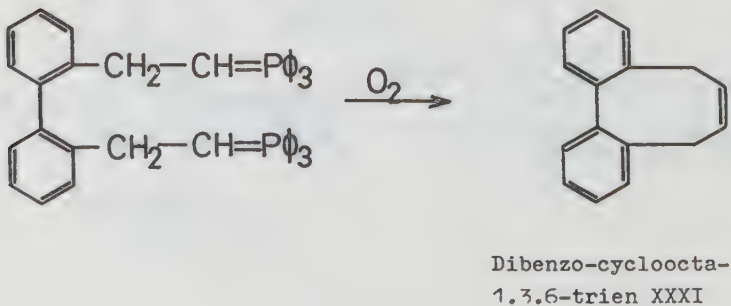




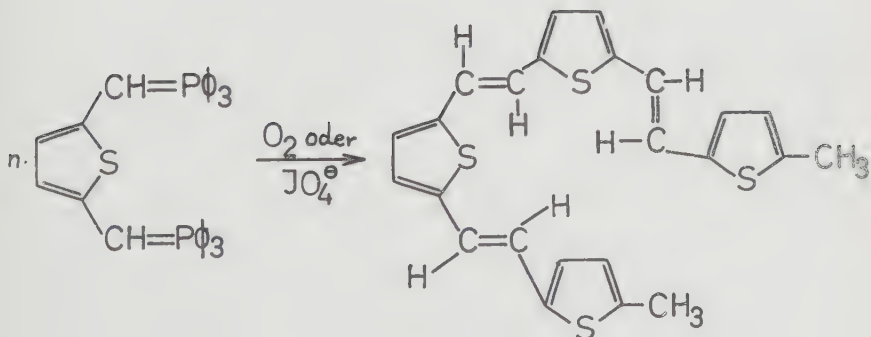
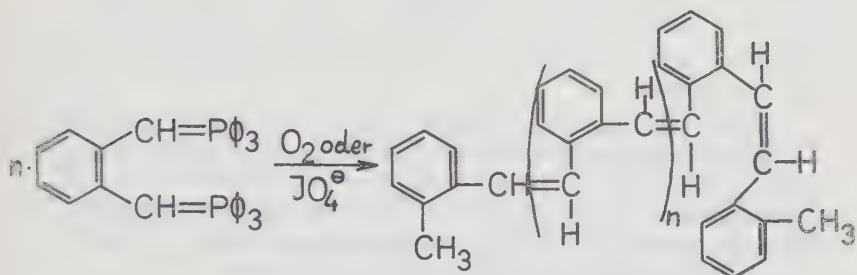
3) Polycyclische Siebenringe



4) Polycyclische Achtringe



An Hand zweier Beispiele wurde gezeigt, daß die Oxidation von Bis-triphenylphosphinalkylenen unter Bildung polymerer Verbindungen verlaufen kann:



Vergleicht man die Oxidation von Bis-triphenylphosphin-alkylenen durch molekularen Sauerstoff einerseits und durch Perjodat andererseits, so hat die letztgenannte Methode den Vorteil, daß sie in viel höheren Ausbeuten und in sehr viel kürzeren Reaktionszeiten die cyclischen Olefine liefert. Außerdem ist ein geringerer Arbeitsaufwand notwendig.

In einem Falle gelang es durch Umsetzung von 1.8-Di-(methyl)-naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung den polycyclischen Kohlenwasserstoff, das Acenaphthylen, zu isolieren; allerdings nur in verhältnismäßig geringen Ausbeuten.

Lebenslauf

Herbert Wagner,

geboren am 22. Juli 1939 in Bamberg als Sohn des Majors Georg Wagner und seiner Ehefrau Lina, geborene Schirmer.

Vom September 1945 bis Juli 1950 besuchte ich die Volksschule in Bamberg, anschließend die dortige Oberrealschule, an der ich im Juli 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung (Mai 1963) und die Diplomchemiker-Hauptprüfung (Juli 1964) ab. Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann führte ich vom August 1964 bis April 1965 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
